

Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama.

por

Heloisa França Maltez

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Pós- Graduação em Química**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2003.

APROVAÇÃO

Nome: Heloisa França Maltez
Titulação: Mestre em Química Analítica
Título da Tese: Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama.

Banca Examinadora:

Resumo

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um sistema de pré-concentração em fluxo das espécies Cr (III) e Cr (VI), presentes em amostras de água, e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. O sistema é baseado na retenção de espécies catiônicas de Cr (III) e retenção de espécies aniônicas de Cr (VI) em mini-colunas preenchidas com sílica-gel modificada com fosfato de zircônio e sílica-gel zirconizada, respectivamente. Variáveis químicas e de fluxo foram otimizadas pelo método univariado. Os dados experimentais revelaram a importância da carga superficial dos sorventes e o pH do meio em relação à eficiência de adsorção. A faixa ótima de pH da amostra para Cr (III) foi de 4 a 9, e para Cr (VI) foi selecionado o pH 3. Para os dois sorventes em estudo a fração de 400 μL de eluato foi coletada após o descarte dos 100 μL iniciais. A eluição foi realizada simultaneamente e os eluatos coletados separadamente em pequenos frascos. A injeção discreta de 100 μL foi suficiente para que o sinal máximo fosse atingido. Os resultados das condições otimizadas, selecionados com o compromisso entre a sensibilidade e a velocidade analítica, foram vazão da amostra 4,0 mL min^{-1} ; vazão do eluente 0,53 mL min^{-1} ; concentração do eluente 0,1 mol L^{-1} de tris-(hidroximetil)aminometano (CrVI) e 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 (CrIII). A investigação do volume de amostra, para uma massa de analito constante, demonstrou que com o aumento do volume o sinal diminui. O volume máximo de 150 mL foi obtido para Cr(III) e de 200 mL para Cr(VI). O desvio padrão relativo ($n=3$) foi de 3,0% e 2,1% para Cr (III) e Cr (VI), respectivamente. O limite de detecção foi de 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr (III) e 2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr (VI). A faixa linear de trabalho foi 25 a 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos metais. Para validar a metodologia proposta foi aplicada, nas amostras reais e amostras enriquecidas, a metodologia padrão descrita na literatura. O estudo efetuado demonstrou a viabilidade do uso dos sorventes sílica gel zirconizada e sílica gel modificada com fosfato de zircônio posicionados em série para a separação e a pré-concentração de espécies de cromo.

Abstract

This work describes the development of a methodology based on a flow pre-concentration system and detection by flame atomic absorption spectrometry for determination of Cr(III) and Cr(VI) in water samples. The system is based on cationic species retention of Cr (III) in a mini-column packed with silica gel modified with zirconium (IV) phosphate and the anionic species retention of Cr (VI) in a mini-column packed with silica gel modified with zirconium (IV) oxide. Chemical and flow variables were optimized by univariate method. The experimental data revealed the importance of the surface charge of the sorbents and pH of the solution in relation to the efficiency of the adsorption. The optimum pH of the sample for Cr (III) was of 4-9 and for Cr (VI) was 3. For the two sorbents studied the fraction of 400 μL of eluate was collected after the discard of the first 100 μL . The elution was achieved simultaneously and the eluates were collected separately in small vials. The discrete injection of 100 μL was enough to obtain the maximum analytical signal. The optimized conditions, which were a compromise between the sensibility and the analytical speed, were flow sample 4.0 mL min^{-1} , flow elution 0.53 mL min^{-1} , concentration of eluentes 0.1 mol L^{-1} of tris-(hidroxymethyl)methylamine (CrVI) and 0.1 mol L^{-1} HNO_3 (CrIII). The investigation of volume of the sample, with constant mass of analyte, demonstrated that the increase of the volume decrease the signal for Cr (III) (the maximum volume was 150 mL) and Cr (VI) (the maximum volume was 200 mL). The relative standard deviation were 3.0% and 2.1% for Cr (III) and Cr (VI), respectively. The limit of detection for Cr (III) was 1.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ and for Cr(VI) was 2.3 $\mu\text{g L}^{-1}$. The linear dynamic range was 25-350 $\mu\text{g L}^{-1}$ for both metals. The methodology was validated comparing the results obtained for water samples with those results obtained with a standard methods described in the literature. The performance of the proposed methodology showed the viability of the use of the sorbents silica gel modified with zirconium (IV) phosphate and silica gel modified with zirconium (IV) oxides for the separation and pre-concentration of chromium species.

Ao Juninho, por todo amor e carinho.
Aos meus pais, irmãos e sobrinho pelo
amor e incentivo que sempre me
deram.

Agradecimentos

Ao professor Eduardo Carasek pela amizade, dedicação e orientação para a execução deste trabalho.

À banca examinadora por sua participação.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos colegas do laboratório 209 Dilma, Aline, Érica, Rose, Renata, Cristina, Anelise, Janaína, Carlos e Edson, pelo companheirismo e amizade demonstrada.

À Yara e Eduardo, minha nova família, pelo apoio e carinho.

A todos meus amigos.



A CAPES pelo suporte financeiro.

Sumário

Aprovação	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xi
Capítulo 1	
Introdução	1
1.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama	2
1.1.1 Instrumentação	3
1.2 Pré-concentração	4
1.3 Extração em fase sólida (SPE)	5
1.3.1 Sorvente	6
1.3.2 Sílica Gel.....	8
1.3.3 Óxidos Metálicos	11
1.4 Análise por injeção em fluxo (FIA)	13
1.5 Metal pesado: o cromo	14
1.6 Especiação	18
1.7 Objetivos.....	21
1.7.1 Objetivo geral.....	21
1.7.2 Objetivos específicos.....	21
Capítulo 2	
Parte Experimental	22
2.1 Equipamentos.....	22
2.2 Reagentes e soluções.....	22
2.3 Sistema de pré-concentração em fluxo	24
2.4 Obtenção dos sorventes.....	27
2.4.1 Preparação da sílica gel zirconizada (SiZr)	27
2.4.2 Preparação da sílica gel modificada com fosfato de zircônio (SiZrP)	27
2.5 Procedimento de quantificação das amostras	27
2.5.1 O método colorimétrico.....	28

Capítulo 3	
Resultados e Discussão	30
3.1 Otimização da chama	30
3.2 Modificação da superfície da sílica gel	30
3.3 Estudo da pré-concentração de cromo (VI) e cromo (III)	31
3.3.1 A influência do pH.....	31
3.3.2 O efeito do eluente.....	35
3.3.3 Fração do eluato.....	36
3.3.4 O efeito da vazão do eluente	37
3.3.5 O efeito da vazão da amostra	38
3.3.6 O efeito do volume da amostra	39
3.3.7 Estudo da saturação	41
3.3.8 Prâmetros analíticos.....	41
3.3.9 Interferentes	42
3.4 Sistema duplo de pré-concentração	44
3.5 Análises de amostras e validação da metodologia	45
Capítulo 4	
Conclusões e Perspectivas	47
Referências Bibliográficas	49
Apêndice A	
Legislação Ambiental Básica	56

Lista de Figuras

Figura 1.1	Diagrama esquemático dos principais componentes de um FAAS.	3
Figura 1.2	Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T, tubo de Tygon; S, sorvente; P, tubo de politetrafluoretileno; F, filtro (lã de vidro).	5
Figura 1.3	Representação esquemática da distribuição do cromo no meio ambiente.	15
Figura 1.4	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução.	17
Figura 1.5	Abundância relativa das espécies de Cr (VI) em função do pH da solução.	18
Figura 2.1	Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração.	25
Figura 2.2	Diagrama esquemático do sistema duplo de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração, onde: Am1 é a solução amostra contendo Cr(III) e Cr(VI);  é a mini-coluna preenchida com SiZrP; Am2 é a solução amostra após a passagem por SiZrP e o pH ajustado;  é mini-coluna preenchida com SiZr; E1 é o eluente para o eluato EL1 , E2 é o eluente para o eluato EL2 e D é o descarte....	26
Figura 3.1	O efeito do pH da solução no comportamento da sorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) e Cr (III) em 100 mg de SiZr.	32
Figura 3.2	O efeito do pH da solução no comportamento da sorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) e Cr (III) em 100 mg de SiZrP.	34
Figura 3.3	Comparação da eficiência de sorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (III) em 100 mg de SiZr e SiZrP com a variação do pH da solução.	35
Figura 3.4	Efeito da concentração de ácido nítrico na dessorção de Cr (III) (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III); pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de SiZrP).	36
Figura 3.5	Diagrama sistemático demonstrando a principal região de amostragem nas mini-coluna de pré-concentração de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução $100 \mu\text{g/L}$ de Cr (VI) em pH 3; solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).	37

- Figura 3.6** Efeito da vazão do eluente na dessorção de Cr (VI) e Cr (III), sorvidos em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) em pH 3; solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente). 38
- Figura 3.7** Efeito da vazão da amostra na sorção de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução $100 \mu\text{g/L}$ de Cr (VI) em pH 3; solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente). 39
- Figura 3.8** Efeito do aumento volume da fase aquosa na adsorção de uma massa constante de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente. (volume da fase aquosa contendo: $1,5 \mu\text{g}$ de Cr (VI) em pH 3; $1,5 \mu\text{g}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).... 40
- Figura 3.9** Estudo da saturação das mini-colunas de SiZr e SiZrP, com Cr (VI) e Cr (III), respectivamente (15 mL de solução de trabalho de Cr (VI) e de Cr (III), em pH 3 e pH 6, respectivamente; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente). 41

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Métodos publicados para determinação seletiva das diferentes espécies de cromo	20
Tabela 3.1 Características analíticas para pré-concentração de Cr(VI) e Cr (III) pela sorção em SiZr e SiZrP, respectivamente	42
Tabela 3.2 Estudo da interferência na adsorção de Cr (VI) em sílica gel zirconizada (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (VI) e 100 mg de SiZr)	43
Tabela 3.4 Características analíticas para o sistema duplo para pré-concentração de Cr(VI) e Cr (III) pela sorção em SiZr e SiZrP, respectivamente.....	45
Tabela 3.5 Teste de recuperação do Cr (III) e Cr (VI) em amostras de água natural...46	

Lista de Abreviaturas

FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
SPE	Extração em fase sólida
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
GC	Cromatografia gasosa
QFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de quartzo
PTFE	Politetrafluoretileno
TAM	2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol
TAC	1-(2-tiazolilazo)- <i>p</i> -cresol
FIA	Análise por injeção em fluxo
BTAC	2-(2-benzotiazolazo)-2- <i>p</i> -cresol
APDC	Ditiocarbamato pirrolidina de amônio
γ	Gama
PMODS	Polimetiloctadecilsiloxano
C ₁₈	octadecil
DDTP	θ,θ -dietil ditiofosfato de amônio
LAS	Sítios ácidos de Lewis
BAS	Sítios ácidos de Brønsted
pH _{pzc}	pH do ponto de carga zero
SiZr	Sílica gel modificada com óxido de zircônio (IV)
SiZrP	Sílica gel modificada com fosfato de zircônio
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado
ET-AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CASAN	Companhia de água e saneamento
THAM	tris(hidroximetil)aminometano
RSD	Desvio padrão relativo
LD	Limite de detecção

Capítulo 1

Introdução

A análise de metais em nível de traço constitui uma parte importante de estudo em química analítica. Alguns metais são tóxicos ao homem e ao ambiente, outros são considerados essenciais, mas podem tornar-se tóxicos em altas concentrações. A crescente atividade industrial tem resultado na introdução de metais no ambiente, contaminando solos, ar e águas, fazendo-se necessário o monitoramento da poluição do ambiente causada por metais [1-3].

A determinação de metais em amostras brutas nem sempre é viável. A maioria das análises inicia pela obtenção de uma fração representativa da amostra primária, pois muitas vezes a matriz obtida possui substâncias interferentes e o analito está em concentrações não detectáveis por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)[4]. Para contornar tais problemas a combinação de técnica de extração e pré-concentração em mini-colunas preenchidas com sorvente, utilizando-se agente complexante e sistema em fluxo pode ser aplicada, permitindo a obtenção de uma fração da amostra original enriquecida com o analito de interesse. Esta combinação também reduz significativamente interferências devido à eliminação da matriz, aumenta a sensibilidade e seletividade, com baixo custo e tempo razoável de análise [4-7].

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica muito empregada para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas. SPE emprega sorventes recheados em cartuchos e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna. A solução amostra contendo o analito passa através do cartucho, preenchido com o sorvente apropriado, onde é retido pelos sítios ativos. Em uma segunda etapa o analito é eluído usando-se pequenos volumes de eluente. A fácil adaptação de mini-colunas para pré-concentração em sistema em fluxo, o uso de pequenas quantidades de eluente e a disponibilidade de vários sorventes são vantagens importantes desta técnica [8].

Um grande número de sorventes está disponível comercialmente. Os recentes desenvolvimentos em extração em fase sólida são direcionados para síntese de sorventes mais seletivos, com alta eficiência e de baixo custo [8]. O desenvolvimento de métodos para modificação de superfícies, tal como a da sílica, através da imobilização de grupos orgânicos e inorgânicos, têm sido propostos. A sílica gel é um sólido comumente usado como matriz suporte para vários substratos, devido à sua alta estabilidade química e térmica, bem como a sua alta resistência mecânica [9].

1.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

A espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de vários elementos metálicos e semimetálicos em diferentes tipos de amostra, com razoável precisão e exatidão. Apresenta um sistema de atomização da amostra relativamente simples quando comparada com a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a qual requer equipamento mais caro, e pode ser mais sensível à interferência de vários componentes da matriz, a qual pode não ser observada na FAAS [10].

A absorção atômica baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado de uma série de raias estreitas características devida a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do ultravioleta e visível. Uma espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir [11].

1.1.1 Instrumentação

O espectrômetro utilizado em FAAS é constituído basicamente de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de catodo oco), um atomizador (a chama), no qual ocorre a vaporização e atomização da amostra, um monocromador onde o comprimento de onda desejado é isolado e um detector que transforma a radiação em corrente elétrica. O esquema básico de um FAAS é mostrado pelo diagrama apresentado na Figura 1.1 [11].

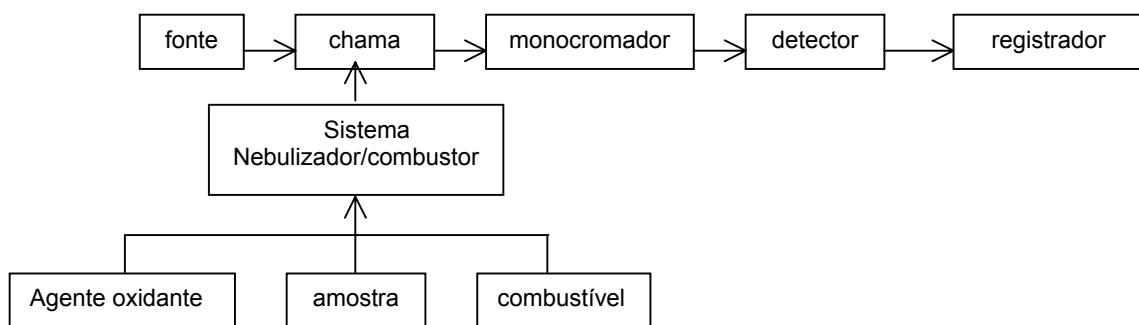


Figura 1.1 Diagrama esquemático dos principais componentes de um FAAS.

Na FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, o qual é misturado com o acetileno e comburentes como o ar e/ou óxido nítrico. A mistura é aspirada para a chama cuja temperatura varia de 2100 a 2800⁰C. Durante a combustão, os átomos do elemento de interesse na amostra são reduzidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação do comprimento de onda característico. A condição fundamental é que exista uma população de átomos do elemento, que estando no estado fundamental, irá receber a energia quantizada suficiente para conduzi-la ao estado excitado. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal transmitido deve ser proporcional à população de átomos [12].

Atualmente, a FAAS mostra-se bastante eficiente na determinação de metais em diversas amostras, mas devido a limitações na sensibilidade e as interferências causadas por matrizes complexas, tal como amostras ambientais,

procedimentos de pré-concentração e separação têm sido aplicados, minimizando estes inconvenientes [1,3,5,6].

1.2 Pré-concentração

Vários procedimentos de separação e pré-concentração de metais traço, em amostras ambientais, têm sido desenvolvidos para quantificação por FAAS[1,13,14,15,18]. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, co-precipitação, precipitação e filtração e vários sistemas de sorção usando diferentes tipos de sorventes. Estas técnicas são capazes de melhorar o limite de detecção por uma ou duas ordens de grandeza, com adicional vantagem de separação do analito de uma matriz interferente [13]. Contudo, muitas destas técnicas requerem considerável manipulação da amostra, utilizando grandes quantidades de reagentes caros e/ou com alta toxicidade e longo tempo de preparação, podendo ocorrer perdas do analito ou ainda contaminação da amostra [7].

Recentes trabalhos relatam o aprimoramento de técnicas clássicas, como a extração líquido-líquido, para aplicações de análises de rotina. Carasek propôs uma metodologia, para pré-concentração de ouro em água do mar, utilizando micro-extração líquido-líquido, na qual um pequeno volume de solvente extrator é requerido, obtendo um alto fator de enriquecimento e um curto tempo de análise [14].

Outras metodologias mais sofisticadas são propostas na literatura para pré-concentração. Donard *et al.* desenvolveram um sistema baseado em cromatografia gasosa (GC) no qual a derivatização, volatilização, pré-concentração, separação cromatográfica e detecção são realizadas em linha num sistema fechado, onde a amostra contendo estanho é colocada num frasco. As espécies de estanho são derivatizadas pela adição de tetrahidroborato, um fluxo de hélio arrasta as espécies derivatizadas que são coletadas na coluna GC imersa em nitrogênio líquido. Após remoção do nitrogênio líquido, a coluna é aquecida e as espécies de estanho separadas e determinadas por QF AAS [15].

O aprimoramento de procedimentos convencionais de pré-concentração

tem sido direcionado para o desenvolvimento de sistemas em fluxo, automatizados ou não, os quais requerem o mínimo de manipulação da amostra.

1.3 Extração em fase sólida (SPE)

Atualmente a SPE é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para extração e/ou pré-concentração de analitos em matrizes complexas. A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos, nas formas de barril, seringa ou cônica, e os mecanismos de retenção do analito podem ser por adsorção ou absorção dependendo das características do material sorvente. Um cartucho típico é formado por um tubo de politetrafluoretileno (PTFE) contendo cerca de 50 a 500 mg de sorvente, com 40-60 μm de tamanho de partícula, fixado no tubo através de dois filtros (suporte), como mostra Figura 1.2 [16].

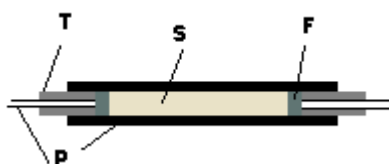


Figura 1.2 Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T, tubo de Tygon; S, sorvente; P, tubo de politetrafluoretileno; F, filtro (lã de vidro).

A SPE é essencialmente um processo de três etapas: inicialmente há ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis; em um segundo passo a amostra percola através da camada sorvente, e os analitos são exaustivamente extraídos da matriz da amostra para o sorvente sólido; em uma etapa final, um solvente apropriado dessorve o analito [8].

A SPE pode ser usada nos modos *on-line* (o qual está acoplado diretamente no sistema de detecção) ou *off-line* (não acoplado ao sistema de detecção). Comparada com a preparação de amostras usando extração líquido-líquido, a SPE *off-line* oferece muitas vantagens, tais como, redução no tempo e etapas do procedimento, as quais freqüentemente resultam na perda de analito

durante o processo de preparação da amostra sendo uma das maiores fontes de erros das análises [8].

Existe um grande número de publicações que apresentam técnicas de extração e pré-concentração [1,2,3,5,6]. Em geral, mais de um tipo de técnica pode ser aplicada para uma certa amostra e a escolha da metodologia a ser aplicada dependerá da disponibilidade de equipamentos e reagentes. Melo *et al.* desenvolveram um sistema on-line para determinação de traços de cádmio por FAAS, usando mini-coluna empacotada com resina Amberlite XAD-2 com 2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol (TAM) como reagente complexante e ácido clorídrico como eluente [3]. Em outro trabalho, Ferreira *et al.* usaram a mesma resina carregada com o agente complexante 1-(2-tiazolilazo)-*p*-cresol (TAC) para determinação de cobalto [17].

A SPE é uma metodologia atrativa para química analítica pela grande disponibilidade de materiais sorventes, além da possibilidade de ancoramento de sítios ativos em um suporte sólido, tal como uma matriz polimérica. Este procedimento leva a superfícies ativas imobilizadas com capacidade de formar ligações coordenadas com íons metálicos, possibilitando a separação e pré-concentração seletiva de diferentes espécies [18].

O desenvolvimento de novas metodologias deve levar em conta algumas características, tais como: ser simples, rápida, baixo custo, fornecer extratos relativamente livres de interferentes, ser facilmente adaptável em sistema FIA, apresentar boa exatidão e precisão para os analitos de interesse. O processo de SPE tem recebido grande atenção por possuir tais características.

1.3.1 Sorvente

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface; absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase [19].

A adsorção de uma solução em um sólido ocorre como resultado das

propriedades características para um dado sistema sólido-solvente-soluto, ou a combinação desses. É necessário distinguir os diversos tipos de forças que agem no fenômeno de adsorção. Esse fenômeno superficial pode ser devido a forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de van der Waals ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente. A capacidade de remoção de um analito de uma solução por um sorvente está vinculada a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface [19]. Existe um grande número de materiais sorventes, sendo os mais comumente empregados as resinas de troca iônica, carvão ativado, alumina e sílica gel.

Atualmente, a busca por fases mais seletivas, quimicamente ligadas a sílica gel ou outro suporte sólido, tem sido proposto visando maior estabilidade do material sorvente perante a ácidos e bases, com maior seletividade em relação ao analito [8]. Alguns exemplos podem ser citados, tais como, a sílica gel modificada com óxido de nióbio (V), proposta por Denofre *et al.*, a qual atua como um trocador iônico, seletivo para íons cobre e cádmio em pH devidamente ajustado [20]; a sílica gel modificada com 2-mercaptobenzotiazol a qual foi usada para pré-concentração e separação de prata, em sistema em fluxo on-line, e determinação por FAAS, sendo que os resultados mostraram que íons prata foram seletivamente adsorvidos de soluções de 0,05 a 6,0 mol L⁻¹ de HNO₃ e foram dessorvidos por uma solução de tiouréia [21].

Amberlite XAD-2 é uma resina muito usada em procedimentos de pré-concentração por apresentar boas propriedades físicas e químicas. Vários trabalhos propõem procedimentos usando esta resina carregada com agentes complexantes, como por exemplo, a calmagita ou 1-(1-hidroxi-4-metil-fenil-azo)-2-naftol-4 ácido sulfônico, proposto por Ferreira *et al.*, como agente quelante para pré-concentração e separação de cobre em água natural e determinação por FAAS [22]. Outro agente quelante usado foi 2-(2-benzotiazolazo)-2-*p*-cresol (BTAC) para pré-concentração de chumbo em sistema em fluxo *on-line* [7].

Saraçoglu *et al.* demonstraram a viabilidade do uso da resina Chromosorb-102 (copolímero estireno-divinilbenzeno) para pré-concentração de

cobre, níquel, ferro, cádmio e chumbo encontrados em nível de traço em amostras de água potável, água do mar e sedimento, onde as amostras foram devidamente tamponadas e os analitos foram retidos na forma complexada com ditiocarbamato pirrolidina de amônio (APDC), em uma pequena coluna preenchida com a resina, sendo a eluição realizada com acetona e a quantificação por FAAS [23]. O desenvolvimento de metodologias usando sorventes tem demonstrado um grande potencial pela variedade e versatilidade destes materiais.

1.3.2 Sílica Gel

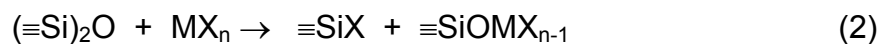
A sílica gel tem sido muito usada como suporte para a imobilização de uma grande variedade de moléculas, organofuncionais ou inorganofuncionais, obtendo-se materiais para diferentes aplicações como o empacotamento para coluna cromatográfica, suporte para catálise homogênea, matriz para imobilização de enzimas e adsorvente de íons em solução [20,24,41].

A preferência pela sílica para preparação destes materiais é devido ao fato deste material atender aos requerimentos como estabilidade mecânica à alta pressão, facilidade de modificação de sua superfície, existência de um vasto conhecimento de sua estrutura e suas propriedades e é disponível comercialmente em uma grande variedade de tamanho de partículas, formas e tamanho de poros [25].

A sílica gel é um óxido inorgânico, representado por SiO_2 , no qual cada átomo de silício é coordenado por quatro átomos de oxigênio. Sua superfície possui diferentes tipos de grupos silanóis ($\equiv\text{SiOH}$) distribuídos na superfície e grupos siloxanos internos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Os silanóis são ácidos e podem interagir fortemente com vários tipos de moléculas e adsorvê-las [25,26].

A sílica pode ser modificada utilizando diferentes metodologias, tais como reações com haletos ou alcóxido metálico, organossilanização e mais recentemente através da adsorção física de polímeros por processo de imobilização por tratamento térmico ou radiação ionizante- γ , entre outros [25,26].

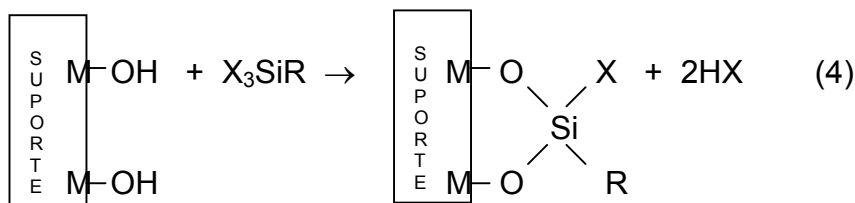
Dois exemplos de modificação da superfície da sílica podem ocorrer segundo as seguintes reações:



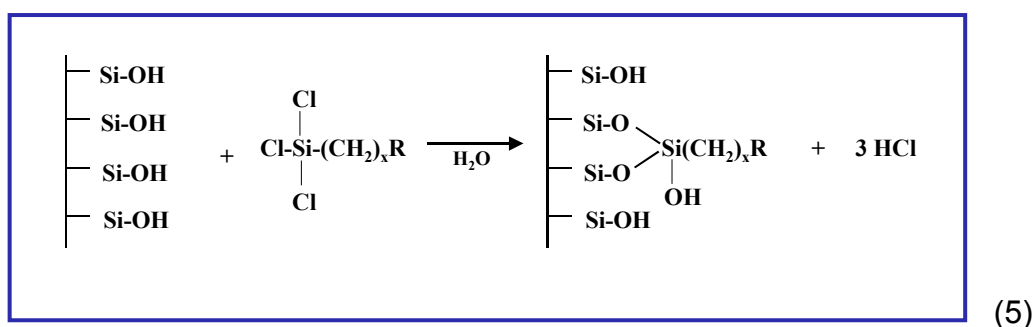
onde m é o fator estequiométrico, MX_n é o composto metálico ativo, $\equiv\text{SiOH}$ representa o grupo silanol e $(\equiv\text{Si})_2\text{O}$ o grupo siloxano.

A hidrólise cuidadosa dos produtos das reações (1) e (2), que contém o metal, leva a formação de um óxido de estrutura bidimensional, na qual os metais são ligados à superfície por uma ligação $\equiv\text{SiO-M}$.

Outro método muito utilizado atualmente é a reação de organossilanização, em condições anidras, entre suporte (sílica ou outro óxido) e o agente silanizante representado por $\text{XSiR}_2\text{R}'$. Na estrutura do agente silanizante X representa o grupo funcional reativo (cloreto ou um grupo alcóxido), R uma cadeia alifática com ou sem grupos polares terminais e R' geralmente é um grupo metila. A reação de organossilanização pode ser obtida também utilizando reagentes difuncionais ou trifuncionais, representados por $\text{X}_2\text{SiR}'\text{R}$ e X_3SiR . Neste caso a reação pode ocorrer entre dois grupos hidroxilas do suporte. As reações seguem conforme as equações (3) e (4), respectivamente:



Em uma etapa final, os grupos X residuais (equação 4) são hidrolizados, produzindo outros grupos $\equiv\text{SiOH}$ [26]. Uma aplicação para esta reação química, entre a sílica e o reagente organoclorossilano, é a obtenção da sílica ligada a grupos funcionais octadecil (C_{18}), representada na equação (5). Este é um método convencional aplicado comercialmente, que possui vantagens como estabilidade química e desvantagens como tempo, custo e toxicidade dos reagentes [27].



Métodos alternativos de preparação de fases sólidas do tipo C_{18} para uso em extração em fase sólida, tal como a imobilização térmica do polímero polimetiloctadecilsiloxano (PMODS) sorvido sobre a sílica, ou ainda a imobilização deste polímero usando radiação γ têm sido propostos [28]. Estes métodos apresentam a aplicação do conceito química “limpa”, desde que não existem resíduos tóxicos após a síntese, além de vantagens como simplicidade do processo, baixa toxicidade dos reagentes e baixo custo do produto final.

Um estudo comparativo de colunas preenchidas de C_{18} comercial e C_{18} termicamente ligado à sílica foi realizado, para pré-concentração de complexos de chumbo/DDTP, usando sistema em fluxo eletronicamente controlado. Os resultados obtidos usando as duas colunas foram similares, demonstrando a eficiência e viabilidade do uso do C_{18} proposto pelo novo método [27].

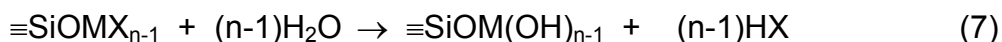
As propriedades de adsorção da sílica funcionalizada é de grande interesse para procedimentos analíticos, por demonstrar forte capacidade de adsorção e principalmente características seletivas, importante para especificação [24]. Muitas aplicações de sílica modificada são descritas na literatura, alguns

exemplos podem ser citados, como o uso de discos de membrana de octadecil ligado a sílica modificada com 11-hidroxinaftaceno-5,12-quinona para pré-concentração de ultra traços de cobre (II) [30] e o uso de ditizona imobilizada em cartucho recheado com C₁₈ para especificação e pré-concentração de compostos de mercúrio [29].

1.3.3 Óxidos Metálicos

A síntese e caracterização de óxidos metálicos ancorados sobre a superfície da sílica gel tem sido investigada por muitos pesquisadores nos últimos anos. A utilização da sílica como suporte para substratos, como óxidos metálicos, apresenta vantagens, pois as características originais do suporte, tais como rigidez, área superficial específica, entre outras são mantidas [31, [32].

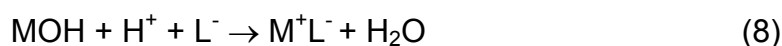
Devido à alta reatividade de haletos metálicos eles têm sido usados para obtenção de uma monocamada de óxidos sobre a superfície da sílica. Como mencionado anteriormente, a reação de hidrólise de $(\equiv\text{SiO})_m\text{MX}_{n-m}$ e $\equiv\text{SiOMX}_{n-1}$ leva a formação de um óxido, e pode ser representada pela seguintes equações:



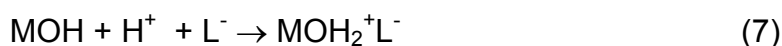
Segundo Gushikem e Rosatto, em um recente trabalho de revisão publicado, os óxidos metálicos altamente dispersados na superfície da sílica porosa são caracterizados por apresentar o óxido metálico coordenativamente insaturado, sítios ácidos de Lewis (LAS). Desta forma, os óxidos metálicos podem aceitar um par de elétrons; em adição aos sítios ácidos de Brønsted (BAS), principalmente devido aos grupos MOH, em que grupos hidroxilas podem doar prótons. Estes sítios ácidos podem adsorver muitas espécies moleculares,

as quais podem ser imobilizadas por ligações covalente ou interações eletrostáticas [26].

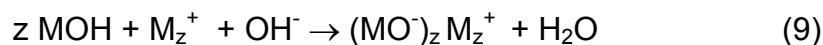
Em soluções aquosas muito destes óxidos apresentam um caráter anfótero. É possível atrair seletivamente cátions ou ânions dependendo do pH e do ponto isoelétrico do óxido em questão, o qual é definido como o pH no qual a carga total é nula, pH_{pzc} [33]. Assim, em solução com pH abaixo do ponto isoelétrico, pode ser adsorvida espécie carregada negativamente, segundo as seguintes reações:



ou



Em solução com pH acima do ponto isoelétrico, pode ser adsorvida espécie carregada positivamente, conforme a reação abaixo:



Onde MOH refere-se ao óxido metálico ancorado em sílica.

Existe um grande número de publicações que discutem as propriedades de adsorção e aplicações para sílica modificada com óxidos metálicos. Um exemplo é o óxido de nióbio (V) que apresenta grande afinidade por moléculas orgânicas que contenham grupos carboxilas em sua estrutura, formando complexos estáveis com estas moléculas. Neste material foi imobilizado ácido ascórbico e usado como reagente para reduzir Fe^{3+} , Cu^{2+} e $Cr_2O_7^{2-}$ [20]. A sílica modificada com óxido de nióbio também foi aplicada para pré-concentração de cádmio, em nível de traço em amostras aquosas, utilizando sistema em fluxo e detecção por FAAS, demonstrando bons resultados [48]. Outro material estudado foi a sílica gel modificada com óxido de titânio (IV), usado para estudos de adsorção de Cr (VI), sendo que os resultados revelaram o potencial de aplicação deste material para metodologias analíticas [34].

A sílica zirconizada (SiZr) também vem sendo muito utilizada para diferentes aplicações analíticas. Este óxido imobilizado possui um ponto de carga zero 5,5; abaixo deste valor alguns estudos demonstraram a adsorção seletiva de Cr (VI). Peixoto *et al.* relataram um método seletivo envolvendo pré-concentração e separação *on-line* de Cr(VI), usando difenilcarbazida, uma coluna empacotada com sílica zirconizada e determinação espectrofotométrica, contudo o limite de detecção foi de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [32].

A sílica zirconizada pode ser modificada através de uma reação com ácido fosfórico promovendo a sílica modificada com fosfato de zircônio (SiZrP), o qual apresenta propriedades de trocador catiônico, devido ao seu caráter ácido forte. Muitos trabalhos são relatados sobre a aplicação deste material. Um exemplo foi o estudo da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Hg(II), através de isothermas de adsorção onde foi demonstrado a maior afinidade do SiZrP pelos íons Hg(II) [24].

1.4 Análise por injeção em fluxo (FIA)

Dentre os procedimentos analíticos de separação e pré-concentração de analitos, a análise por injeção em fluxo (FIA), técnica de automação proposta por Ruzicka e Hansen em 1975, tem se destacado devido à sua versatilidade, possibilidade de acoplamento com os mais distintos sistemas de detecção disponíveis em instrumentação analítica, por apresentar custos operacionais e de manutenção relativamente baixos.

Ruzicka e Hansen, em 1981, definiram FIA como um método baseado na injeção de uma amostra líquida em um fluxo contínuo não segmentado de um líquido adequado. A amostra injetada forma uma zona, que é então transportada ao detector, onde o sinal é continuamente registrado. A técnica é baseada na combinação da injeção da amostra, dispersão controlada e tempo exato [16].

Mais recentemente, Fang propôs uma definição revisada para FIA como "uma técnica não cromatográfica de análise quantitativa em fluxo, efetuada após

manipulação reprodutível de zonas de amostra e de reagentes em um sistema em fluxo sob condições de não equilíbrio” [16].

O sistema em fluxo pode ser composto por diferentes componentes, tais como, bomba peristáltica, amostradores, pontos de adição de reagentes, reatores, colunas de troca iônica, detectores, comutadores que podem deslocar o percurso do analito de sua posição original até outra pré-selecionada, proporcionando uma grande variedade de metodologias analíticas. Este processo de análise apresenta vantagens como frequência analítica, redução de consumo de reagentes, uso de pouca ou nenhuma vidraria, excelente exatidão e precisão. Por estes motivos, milhares de trabalhos aplicando FIA foram publicados, tornando-a uma importante ferramenta analítica [7,10,13,16,21,30].

1.5 Metal pesado: o cromo

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem [35].

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. São altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los puros na natureza. Normalmente, apresentam-se em concentrações muito baixas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas [36]. Metal pesado, em geral, é um termo aplicado a um determinado grupo de metais e metalóides cuja a densidade atômica seja maior que 5 g cm^{-3} . De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984) os metais que mais preocupam são o cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, níquel, zinco, cobalto, alumínio, manganês, ferro e cobre [37].

O cromo é obtido do minério cromita (FeOCr_2O_3), metal de cor cinza. Os dejetos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das

águas com metais pesados. Entre as inúmeras atividades industriais as quais utilizam cromo destacam-se a galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes. No entanto, a questão da contaminação por cromo não é um problema que se restringe aos limites da indústria, mas é um problema ambiental. A Figura 1.3 representa esquematicamente a distribuição do cromo no meio ambiente [38].

O cromo é considerado não essencial para plantas, mas um essencial elemento traço para animais. Cromo trivalente é reconhecido atualmente como essencial para o metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina. O cromo hexavalente tem mostrado ser carcinogênico [38,50].

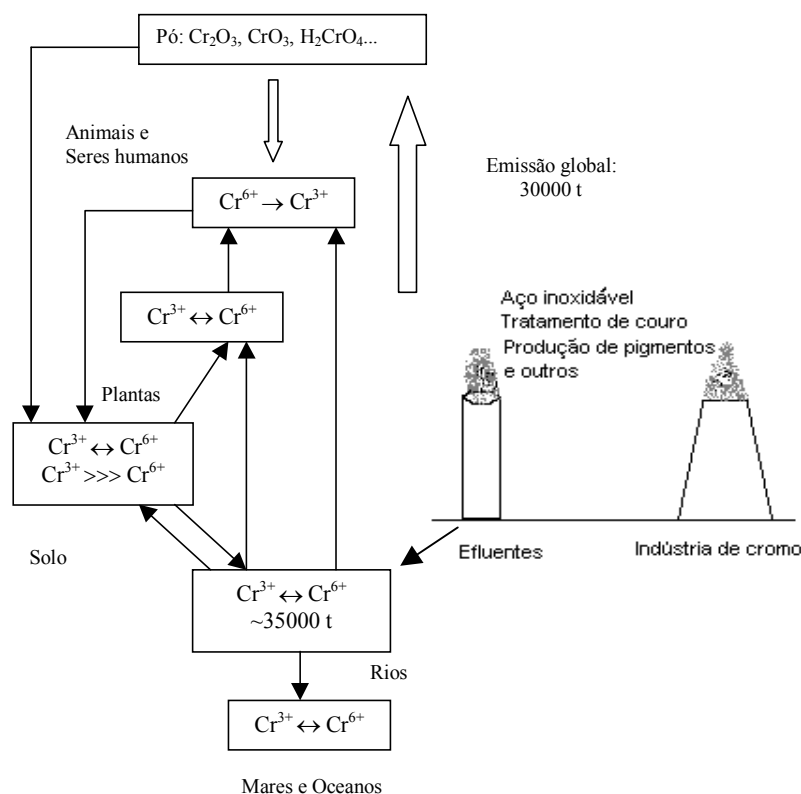


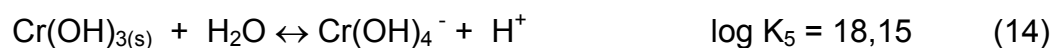
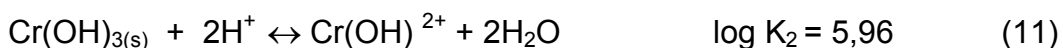
Figura 1.3 Representação esquemática da distribuição do cromo no meio ambiente [50]

A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por

longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastro-intestinais e carcinogênicos. Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório, supuração e formação crostosa. Em níveis bronco-pulmonares e gastro-intestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais. Contudo, seus efeitos nocivos não se restringem apenas aos seres humanos, mas sim a todo ecossistema, com a distribuição de partículas de cromo no ar ocorre a oxidação do enxofre formando um aerossol ácido causando a chuva ácida [37,38,50].

Segundo a legislação brasileira (Apêndice I), para as águas de classe II e III o teor máximo de Cr é de 0,05 mg L⁻¹. Na emissão de efluentes os teores máximos de Cr (VI) e Cr total são de 0,1 mg L⁻¹ e de 5,0 mg L⁻¹, respectivamente. (LEI N^o 5.793 de 15 de outubro de 1980, DECRETO N^o 14.250, CAPÍTULO II, Seção I, Subseção III e IV, Art.12 e Art. 19).

Em águas naturais as principais espécies do cromo trivalente são o Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₄⁻. Assumindo que estas espécies se encontram em equilíbrio com Cr(OH)_{3(s)}, a distribuição das espécies em equilíbrio, pH dependente, é governada pelas seguintes equações:



O diagrama esquemático da distribuição destas espécies em função do pH pode ser visto na Figura 1.4 [40].

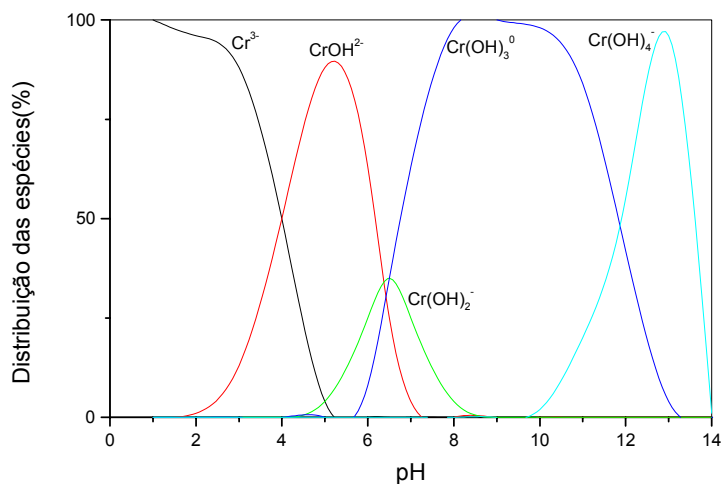
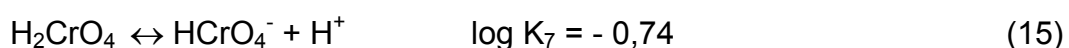


Figura 1.4 Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução.

O cromo hexavalente pode estar presente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^-), além de ácido crômico. Os equilíbrios químicos das espécies de Cr (VI) podem ser descritos conforme as reações abaixo:



As concentrações relativas das espécies de cromo dependem da concentração total de Cr e da acidez em solução. A Figura 1.5 mostra a abundância relativa de espécies de Cr (VI) em função do pH da solução. O diagrama mostra que o ácido crômico só existe em pH baixos, já o HCrO_4^-

predomina na faixa de pH de 1 a 6 (acima da concentração, em torno de 10^{-3} mol L⁻¹, deve coexistir a espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e em pH acima de 6 a espécie CrO_4^{2-} predomina [40].

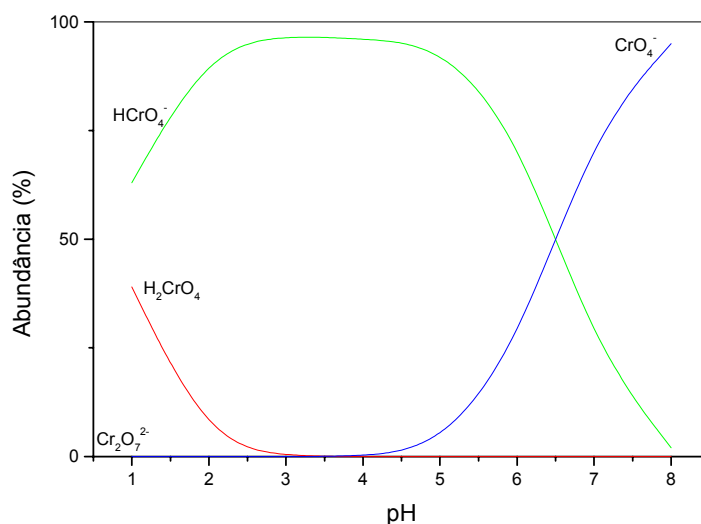


Figura 1.5 Abundância relativa das espécies de Cr (VI) em função do pH da solução.

Devido a diferenças entre os estados de oxidação das espécies químicas de cromo, há uma crescente importância para o monitoramento da concentração das espécies químicas individuais, bem como a concentração de cromo total. Muitos métodos, tal como o método colorimétrico, são baseados na determinação de Cr (VI) e cromo total, devido ao Cr (III) ser cineticamente inerte, necessitando de uma etapa de conversão [40,41]. A conversão de uma espécie metálica de uma forma para outra pode apresentar vários inconvenientes, tais como a incompleta conversão, particularmente em baixas concentrações, introdução de contaminantes pelos agentes oxidante/redutor, interferência de outros metais presentes, e geralmente, complexos e exaustivos procedimentos de pré-tratamento da amostra.

1.6 Especificação

Nos últimos anos, devido à crescente contaminação do ambiente por diferentes espécies químicas, as quais apresentam diferentes níveis de

toxicidade, um grande número de metodologias foi desenvolvido para quantificação individual das espécies [40,42,43,44]. Os procedimentos baseados na separação física das espécies individuais e quantificação direta são preferidos, pois eles são relativamente mais rápidos e apenas um pré-tratamento mínimo é requerido. Vale ressaltar que este último fator é particularmente importante, pois a prolongada manipulação da amostra pode afetar significativamente a distribuição de espécies, tal como, o cromo [40].

Nas recomendações da IUPAC 2000, o termo espécie química é definido como uma forma específica de um elemento definido com relação a composição isotópica, estado de oxidação ou eletrônico, e/ou estrutura molecular ou complexada; foi estabelecido análise de especiação como a atividade analítica de identificação e/ou quantidade medida de uma ou mais espécie química individual, assim concluindo que especiação envolve a distribuição entre espécies químicas definidas em um sistema [42].

Na última década, um grande número de metodologias analíticas tem sido publicado para separação e determinação de diferentes espécies químicas de arsênio, cromo, chumbo, selênio entre outros, presentes em diferentes tipos de amostras [15,42,46]. Análise por injeção em fluxo combinado com FAAS, espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET-AAS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplado com ICP-AES, espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS), espectrofotômetro, são freqüentemente usados [42].

Dentre os diferentes tipos de amostras ambientais, provavelmente, a água foi uma das mais estudadas devido à sua grande importância para a manutenção de todas as formas vivas do planeta. Muitas metodologias descrevem a determinação de cromo em amostras de água, em diferentes espécies químicas como CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Geralmente, os estudos de especiação do cromo são realizados em relação aos diferentes estados de oxidação mas não em diferentes espécies químicas [42]. Na Tabela 1.1 estão

descritas algumas metodologias para especificação de cromo em diferentes tipos de amostras água.

Tabela 1.1 Métodos publicados para determinação seletiva das diferentes espécies de cromo.

Espécie	Tipo de amostra	Metodologia	LD ($\mu\text{g/L}$) ^a	Ref. ^b
Cr(III), Cr(VI)	água	Sorção seletiva Alumina ativada, FAAS	1,0 e 0,8	[40]
Cr(III), Cr(VI)	Água do mar	Complexação dietilditiocarbamato/ Coluna C ₁₈ , FAAS	0,02 e 0,02	[43]
Cr(III), Cr(VI)	Água natural	2-naftol-3,6-ácido dissulfônico immobilizado em resina/ trocador iônico, FAAS	30,0 e 30,0	[19]
Cr(III), Cr(VI)	Água do mar	Brometo de tetrabutilamônio, HPLC-ICP-AES com nebulização ultra-sônica	4,6 e 3,7	[44]
Cr(VI), Cr total	Efluente	Oxidação on-line de Cr(III) em Cr(VI) com H ₂ O ₂ , complexação defenilcarbazida, espectrofotometria	1000 e 500	[45]
Cr(III), Cr(VI)	Efluente	Coluna trimetilamônio funcionalizada com poliacrilato, poobutadieno anidrido maleico funcionalizado com ácido sulfônico, cromatografia iônica com ICP-AES	0,5 e 0,5	[46]
Cr(VI), Cr total	água	Difenilcarbazida, FIA-UV	18,0 e 55,0	[47]
Cr(III), Cr(VI)	água	Mini-coluna sílica zirconizada e sílica modificada com fosfato de zircônio, FAAS	1,9 e 2,3	*

^a limite de detecção; ^b referência; *trabalho proposto

Metodologias que envolvem a determinação de um único estado de oxidação e cromo total após uma etapa de oxidação ou redução prévia são, em geral, menos apropriadas que aquelas envolvendo a determinação de ambas as formas de oxidação, devido à propagação de erros matemáticos e a perda de informação sobre as forma de cromo organometálica e quelada, as quais não podem ser diferenciadas.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo geral

Desenvolver metodologia analítica de pré-concentração em sistema em fluxo para a especiação de cromo (III) e cromo (VI) empregando diferentes materiais sorventes a base de sílica gel.

1.7.2 Objetivos específicos

- Verificar a viabilidade do uso da sílica gel zirconizada (SiZr) e fosfato de zircônio ancorado em sílica gel (SiZrP) para fins analíticos.
- Desenvolver metodologias analíticas a partir dos sorventes SiZr e SiZrP para a determinação das espécies cromo (III) e cromo (VI) em amostras aquosas.
- Efetuar estudos de otimização de variáveis químicas e de fluxo para então obter as figuras analíticas de mérito.
- Avaliar o sistema proposto comparando-o com a metodologia padrão.
- Análise de água natural potencialmente contaminadas com metais pesados utilizando as metodologias desenvolvidas.

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1 Equipamentos

Em uma primeira etapa do trabalho (estudos do cromo VI) foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Victória, Austrália), sem corretor de fundo. Em uma segunda etapa, por problemas técnicos, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Hitachi modelo Z-8230 (Mitorika, Ibaraki, Japão) com corretor de fundo Zeeman. Ambos equipamentos estavam equipados com atomizador em chama (chama ar-acetileno, fluxo de acetileno $2,1 \text{ L min}^{-1}$) e foram utilizados com altura do queimador de 7,5 mm, lâmpada de cátodo oco para cromo da Hitachi (Mitorika, Ibaraki, Japão) operando em 359,3 nm e corrente 5,0 mA . O sinal de absorvância foi obtido em altura do pico.

Uma bomba peristáltica Ismatec MS-Reglo (Glattbrugg, Suíça) de 4 canais, provida com tubos de Tygon®, foi usada para propulsionar todas as soluções, através do comutador manual, formando o sistema em fluxo. Um pHmetro Mettler Toledo 320 foi usado para ajustar o pH das soluções.

Um espectrofotômetro Spectronic 21D Milton Roy (USA) foi utilizado para a determinação de Cr pelo método colorimétrico.

2.2 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas empregando-se água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Millipore®(Bedford, MA, USA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

A limpeza dos aparatos de laboratório foi feita com o uso de uma solução 2% (v/v) de Extran® Merck (Darmstadt, Alemanha) e solução 10% (v/v) de ácido nítrico Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Os aparatos foram mantidos submersos durante uma noite em cada uma destas soluções e a seguir foram enxaguados com água deionizada.

As soluções de calibração e as soluções de estudo da saturação para cromo (VI) e (III) foram preparadas com concentrações variando de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ a $800 \mu\text{g L}^{-1}$. As soluções de cromo (VI) e cromo (III) foram preparadas fazendo-se as diluições apropriadas de uma solução estoque 1000 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ da Merck (Darmstadt, Alemanha) e 1000 mg L^{-1} de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), respectivamente.

Os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e fosfórico da Merck (Darmstadt, Alemanha) e os hidróxidos de sódio e amônio provenientes da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) foram preparados diariamente por diluições adequadas, e utilizados em diferentes concentrações nos procedimentos de separação e pré-concentração.

Solução Tampão tris(hidroximetil)aminometano (HOCH_2)₃CNH₂ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ da Aldrich (Milwaukee, USA) foi preparada pela dissolução de 1,2 g do reagente em água e o pH foi ajustado em 8,5 com uma solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sendo o volume final de 100 mL.

Solução tampão de ácido acético – acetato (pH de 2 a 4) foi preparada pela mistura de soluções de ácido acético 2 mol L^{-1} da Carlo Erba (Milão, Itália) e acetato de sódio 2 mol L^{-1} Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

Solução tampão de Sörensen ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$) (pH 5,2 e 6,2) foi preparada pela mistura das soluções de dihidrogenofosfato de potássio $0,067 \text{ mol L}^{-1}$ e monohidrogenofosfato de sódio $0,084 \text{ mol L}^{-1}$ Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

Solução tampão KCl-HCl (pH 2,2) foi preparada pela mistura das soluções de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ cloreto de potássio da Isofar (Rio de Janeiro, Brasil) e ácido clorídrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução tampão $C_8H_5O_4K-HCl$ (pH 2,2) foi preparada pela mistura das soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ftalato ácido de potássio Reagen (Rio de Janeiro, Brasil) e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o estudo de interferentes na sorção do cromo (III) e cromo (VI), os seguintes íons foram utilizados: Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Cr^{3+} ; $(Cr_2O_7)^{2-}$; SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Neste procedimento, adicionou-se o sal do íon interferente Na_2SO_4 Reagen (Rio de Janeiro, Brasil); $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, Na_3PO_4 e $CaCl_2$ da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil); KCl da Isofar (Rio de Janeiro, Brasil); $K_2Cr_2O_7$ da Merck (Darmstadt, Alemanha); solução padrão de Cu^{2+} e Fe^{3+} da Carlo Erba (Milão, Itália) com concentrações variando de $0,1$ a 100 mg L^{-1} na solução de trabalho de cromo (III) ou (VI).

No método colorimétrico foram utilizados difenilcarbazida da Riedel (Hannover, Alemanha); $KMnO_4$ da Carlo Erba (Milão, Itália) e NaN_3 da Strem Chemicals (New Buryport, MA, USA).

Solução de difenilcarbazida foi preparada dissolvendo 250 mg de difenilcarbazida em 50 mL de acetona e armazenada em frasco escuro. A solução deve ser descartada quando descolorida.

Solução de azida de sódio foi obtida dissolvendo $0,5 \text{ g}$ de NaN_3 em 100 mL de água deionizada.

Solução de permanganato de potássio foi preparada dissolvendo 4 g de $KMnO_4$ em 100 mL de água deionizada.

2.3 Sistema de pré-concentração em fluxo

Em uma primeira etapa do trabalho, os analitos cromo (VI) e (III) foram estudados separadamente, para verificar as condições ótimas de trabalho (variáveis químicas e de fluxo) e determinar qual sorvente seria mais eficiente na pré-concentração de cada analito. O sistema de pré-concentração em fluxo utilizado, conforme mostra a Figura 2.1, é constituído de uma bomba peristáltica, um injetor comutador manual e uma mini-coluna de Teflon, com comprimento e diâmetro interno de 43 e 3 mm , respectivamente. A coluna foi preenchida com

100 mg de sílica gel quimicamente modificada (SiZr ou SiZrP). Nas extremidades da mini-coluna, uma pequena quantidade de lã de vidro foi colocada servindo de suporte para o material sorvente. Durante as etapas de pré-concentração e eluição foi evitado a entrada de ar no sistema em fluxo, para que não houvesse formação de bolhas na mini-coluna e afetasse a eficiência de sorção.

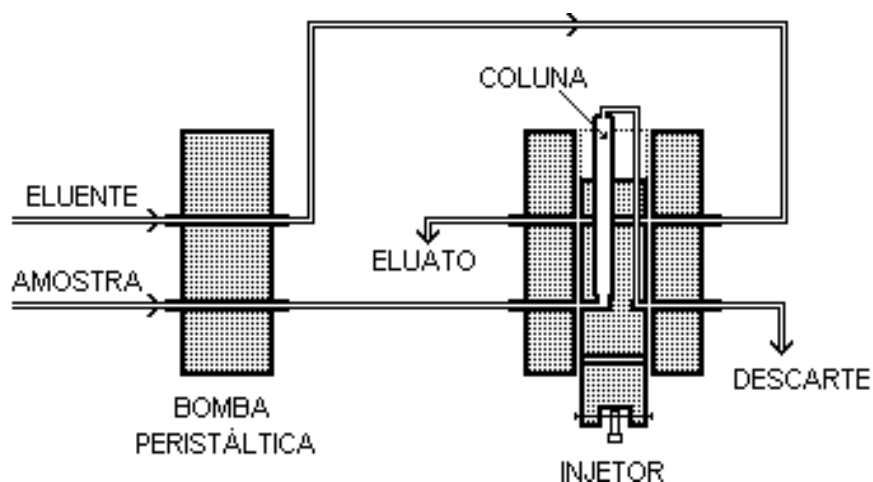


Figura 2.1 Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração.

Para a pré-concentração do analito, posicionou-se o injetor de forma tal que a amostra fluísse primeiramente através da mini-coluna, sendo o efluente descartado. Durante a pré-concentração não houve fluxo do eluente. Na etapa de eluição comutou-se a posição do injetor, de modo que o eluente passasse pela mini-coluna no sentido inverso ao de pré-concentração, sendo o eluato coletado em um pequeno frasco e analisado, em seguida, por FAAS pela injeção discreta no sistema de nebulização do espectrômetro.

Foi realizado os estudos de otimização das variáveis químicas e de fluxo, primeiramente para o sorvente SiZr, e então os mesmos estudos foram realizados para o sorvente SiZrP. Após a análise dos resultados, as duas mini-colunas foram colocadas em fluxo, como mostra a Figura 2.2.

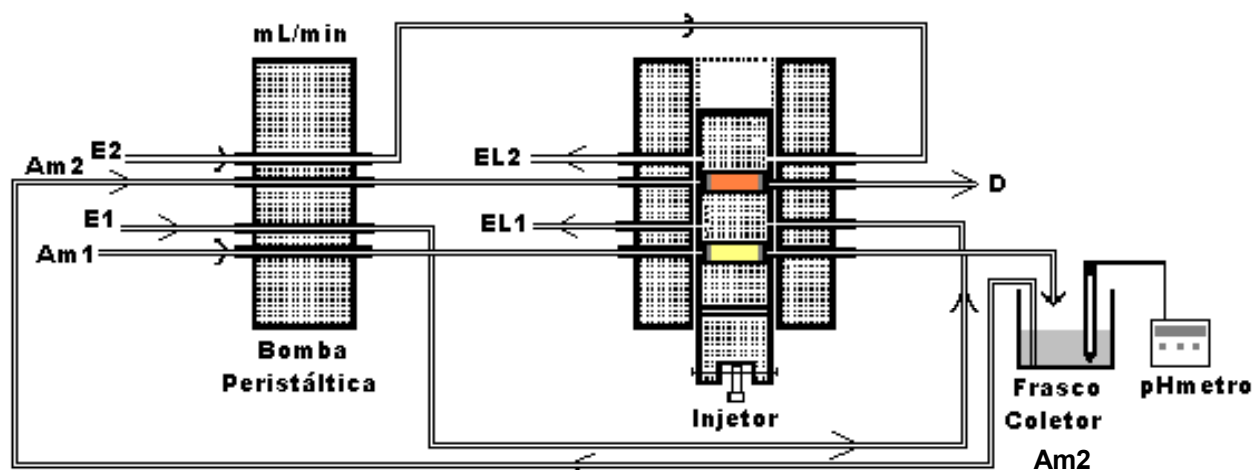


Figura 2.2 Diagrama esquemático do sistema duplo de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração, onde: **Am1** é a solução amostra contendo Cr(III) e Cr(VI); é a mini-coluna preenchida com SiZrP; **Am2** é a solução amostra após a passagem por SiZrP e o pH ajustado; é mini-coluna preenchida com SiZr; **E1** é o eluente para o eluato **EL1**, **E2** é o eluente para o eluato **EL2** e **D** é o descarte.

O sistema duplo de pré-concentração, mostrado na Figura 2.2, foi elaborado conforme a eficiência de sorção dos sorventes para cada analito. O sistema é formado pelos mesmos aparatos descritos anteriormente, diferenciando apenas por apresentar as duas mini-colunas e um pHmetro em fluxo. No início do processo, a solução amostra contendo Cr (III) e Cr (VI) passa pela mini-coluna preenchida com SiZrP, onde apenas Cr (III) é retido e a amostra restante é coletada em um frasco apropriado. Em seguida, com o auxílio de um pHmetro, o pH da amostra é ajustado adicionando algumas gotas de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a amostra segue fluindo para a mini-coluna preenchida com SiZr a qual retém Cr (VI). O efluente é descartado. A eluição é realizada simultaneamente, no sentido inverso ao de pré-concentração, e os eluatos são coletados separadamente em pequenos fracos para posterior análise. A limpeza e ativação dos sorventes são realizadas no mesmo sentido da eluição.

2.4 Obtenção dos sorventes

2.4.1 Preparação da sílica gel zirconizada (SiZr)

A sílica gel quimicamente modificada com óxido de zircônio foi preparada no Instituto de Química da Unicamp. A sílica gel foi previamente ativada pelo aquecimento a 423 K sob vácuo (10^{-3} Torr). Cerca de 50 g deste material foi imerso em 300,0 mL de etanol seco, e 11,6 g (0,05 mol) de $ZrCl_4$ foi adicionado. A mistura ficou em refluxo por 8 h sob nitrogênio. O sólido foi filtrado sob nitrogênio em um aparato de Schlenck, lavado com etanol puro e então aquecido a 400 K sob vácuo. O sólido resultante foi imerso em água destilada, lavado até todos os íons cloreto serem eliminados, e então secado em um forno a 400 K [49].

2.4.2 Preparação da sílica gel modificada com fosfato de zircônio (SiZrP)

A sílica gel zirconizada foi modificada de acordo com o procedimento descrito por Peixoto *et al.*[49]. Cerca de 1,0 g de SiZr foi imerso em 10 mL de uma solução aquosa de H_3PO_4 0,1 mol L^{-1} e mantido sob agitação a temperatura ambiente por 8 h. O sólido foi filtrado e lavado com água deionizada.

2.5 Procedimento de quantificação das amostras

O procedimento de quantificação dos analitos Cr(III) e Cr(VI) foi realizado através de curvas analíticas. Estas curvas foram obtidas preparando soluções de calibração com concentrações entre 25 e 250 $\mu g L^{-1}$ de Cr(III) e Cr(VI) e submetendo-as ao sistema duplo de pré-concentração previamente otimizado. Uma curva de calibração, sem pré-concentração do analito, foi construída para calcular os fatores de recuperação e enriquecimento para o método proposto.

Três amostras de água natural coletada no município de Florianópolis-SC, Brasil foram analisadas. As amostras foram coletadas na Lagoa do Peri, em um sistema de abastecimento de poço artesiano do aquífero do Campeche e do

sistema de abastecimento de água do município, a CASAN. As amostras foram submetidas ao processo de pré-concentração e como as concentrações para cromo (III) e (VI) estavam abaixo do limite de detecção do método, foi realizado o teste de recuperação nestas amostras pela técnica de enriquecimento. Desta forma, uma quantidade conhecida do analito foi adicionada às amostras que foram submetidas ao sistema de pré-concentração proposto.

Para validar a metodologia desenvolvida foi aplicada, nas amostras reais e amostras enriquecidas, a metodologia descrita na literatura, Standard Methods 1998, para a determinação de Cr (VI) e Cr total [39].

2.5.1 O método colorimétrico

O método colorimétrico é usado para a determinação de Cr (VI) em água natural ou tratada na faixa de 100 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. O Cr (VI) é determinado colorimetricamente através da reação com difenilcarbazida em meio ácido, onde um complexo vermelho-violeta de composição desconhecida é formado. A reação é muito sensível, a absorvidade molar (ϵ) baseada no cromo existente é de 40000 $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ em 540 nm. Este método permite apenas a determinação de Cr(VI), porém pode-se determinar Cr total através da oxidação com KMnO_4 antes da reação com difenilcarbazida [39]. A quantificação neste método também é feita através de curva analítica.

O procedimento para medida e desenvolvimento da cor para preparação da curva de calibração e análise das amostras, pelo método colorimétrico, consistiu na adição do volume adequado da solução estoque, em um béquer no qual 0,25 mL de H_3PO_4 foi adicionado. Com o auxílio de um pHmetro o pH foi ajustado para $1,0 \pm 0,3$ adicionando H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} . Então, esta solução foi transferida para um balão de 100 mL e completado o volume do balão. A seguir, foi adicionado 2,0 mL da solução de difenilcarbazida, feita a agitação do frasco e esperado de 5 a 10 min para o completo desenvolvimento da cor. Em seguida foi feita a leitura de absorvância.

Para determinar Cr total, pela oxidação do Cr (III), adicionou-se uma

porção da solução estoque e/ou amostra em um erlemmeyer. Adicionaram-se várias gotas do indicador laranja de metila, então se adicionou NH_4OH até que a solução se tornou amarela. A seguir foi adicionado H_2SO_4 , cuidadosamente, e gota a gota, e então um excesso de 1,0 mL. Ajustou-se o volume para 40 mL e aqueceu-se até a ebulição. Foi adicionado 2 gotas da solução de KMnO_4 dando uma cor vermelho escuro. Caso a solução perca a cor deve-se acrescentar gotas de KMnO_4 e manter um excesso de duas gotas. Então, ferve-se por mais 2 min. Adicionou-se 1 mL de solução NaN_3 e continuou ferver gentilmente. Caso a coloração vermelha não desapareça em 30 s adiciona-se mais 1 mL de solução NaN_3 continuando a ferver por mas 1 min até que a cor desapareça completamente, então espera-se esfriar. Finalmente, aplicou-se o procedimento de medida e desenvolvimento da cor descrito anteriormente.

Capítulo 3

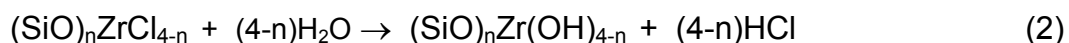
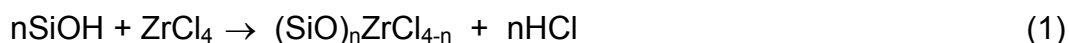
Resultados e Discussão

3.1 Otimização da chama

Inicialmente as condições operacionais para a determinação de cromo por FAAS foram investigadas. A determinação de cromo pelo uso de chama ar-acetileno está sujeita a muitas interferências, as quais poderiam ser evitadas pelo uso da chama óxido-nitroso, mas à custa de uma redução significativa na sensibilidade [40]. Muitos dos problemas relatados são devido à determinação de cromo total, e não um problema real na determinação das espécies individuais [40]. O procedimento proposto sugere a separação, pré-concentração e determinação das espécies individuais, no qual a matriz é eliminada e, portanto, muitos dos problemas de interferências relatados na literatura podem ser reduzidos ou eliminados. Portanto, a chama ar-acetileno foi escolhida e as condições operacionais, como altura e posição do queimador e composição da chama, foram ajustadas de tal modo a se obter alta sensibilidade e boa linearidade da curva analítica.

3.2 Modificação da superfície da sílica gel

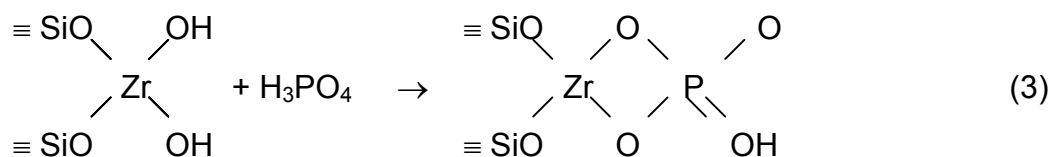
As reações entre $ZrCl_4$ e sílica gel e a posterior hidrólise, para obtenção da sílica zirconizada, podem ser representadas pelas seguintes equações:



Segundo Lazarin et al., os grupos $=ZrOH$ dispersam-se uniformemente,

presumivelmente pela formação da ligação SiO-Zr, não ocorrendo formação de aglomerados devido à forte interação do óxido de zircônio com o substrato [41].

A sílica zirconizada pode reagir com ácido fosfórico, apresentando uma reação estequiométrica de razão 1:1, conforme o processo apresentado abaixo:



3.3 Estudo da pré-concentração de cromo (VI) e cromo (III)

Em uma primeira etapa, soluções individuais de Cr (VI) e Cr (III) foram utilizadas para verificar as condições ótimas das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração, pelo método univariado. Assim, cada parâmetro otimizado era usado em estudos posteriores. As condições iniciais utilizadas foram baseadas em trabalhos publicados sobre a adsorção de íons em SiZr e SiZrP [24,32]. Os seguintes parâmetros foram inicialmente fixados: a pré-concentração foi realizada com 15,0 mL de uma solução contendo 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) ou Cr (III) em uma vazão de 3,0 mL min^{-1} , e para a eluição foi usado 400 μL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de tris(hidroximetil)aminometano (THAM) para Cr (VI) e 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 para Cr(III), sendo a vazão de 0,53 mL min^{-1} . Todas as análises foram obtidas em triplicata.

3.3.1 A influência do pH

O pH da solução é uma condição crítica que afeta diretamente a adsorção do íon. A sílica zirconizada pode adsorver cátions ou ânions dependendo do pH da solução. O efeito do pH da solução sobre a sorção dos íons Cr (VI) e Cr (III) em SiZr foi investigado variando o pH da solução de 1 a 9. Soluções tampão foram evitadas pois, verificou-se uma redução significativa na sensibilidade analítica. O pH foi ajustado adicionando-se gotas HNO_3 0,1 mol L^{-1}

ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. A Figura 3.1 ilustra os resultados obtidos.

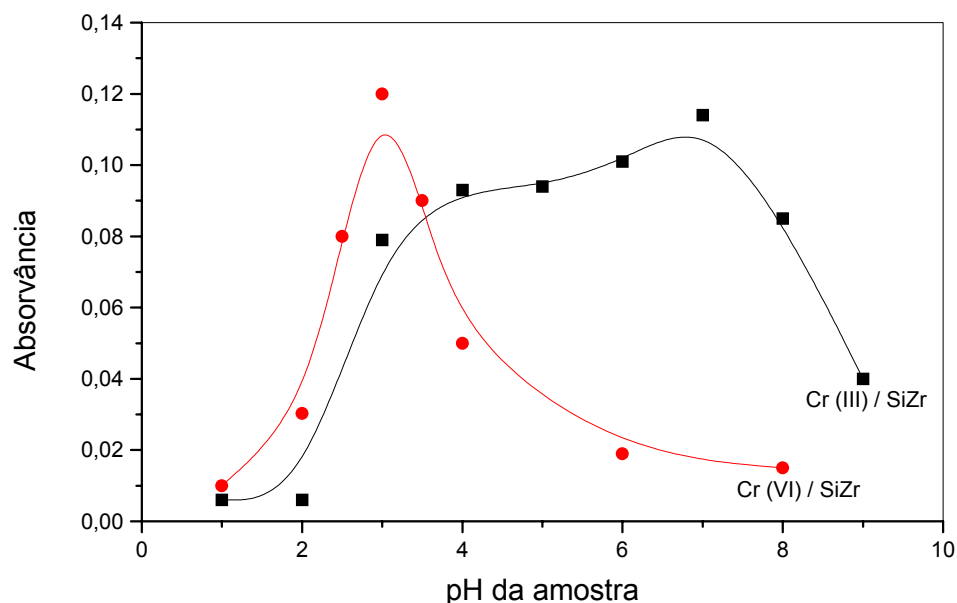
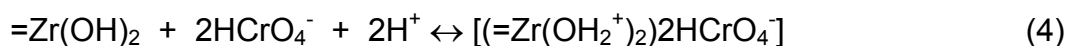


Figura 3.1 O efeito do pH da solução no comportamento da sorção de 100 µg L⁻¹ de Cr (VI) e Cr (III) em 100 mg de SiZr.

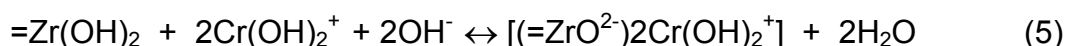
A Figura 3.1 ilustra que o pH da solução influencia fortemente a adsorção do íon Cr (VI) na superfície de SiZr, sendo que a adsorção máxima ocorre em pH 3. Este comportamento pode ser devido ao fato da superfície da sílica zirconizada estar carregada positivamente nestas condições e pela distribuição das diferentes espécies de Cr (VI) em solução aquosa. Conforme ilustrada na Figura 1.5 (pg.18), a espécie predominante em pH 3 é HCrO₄⁻. A adsorção da espécie HCrO₄⁻ pode ser representada pela seguinte equação:



onde Zr(OH)₂ e [(=Zr(OH₂⁺)₂)2HCrO₄⁻] representam o óxido metálico imobilizado sobre a superfície da sílica gel e o par iônico formado na interface sólido-solução, respectivamente [41]. Em pH acima de 3, verificou-se um substancial decréscimo na quantidade de íon adsorvido, que pode ser explicado pelo fato de

SiZr possuir ponto de carga zero em 5,5; acima deste pH a superfície é desprotonada ocorrendo inversão da carga superficial repelindo assim os íons HCrO_4^- . Em pH abaixo de 3, onde concentração de NO_3^- em solução é maior, também observa-se uma substancial redução da adsorção do íon, provavelmente, devido a competição entre os íons HCrO_4^- e NO_3^- pelos sítios ativos, ou ainda pode ser explicado devido ao aumento da concentração de íons H^+ o equilíbrio: $\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$, é deslocada para a esquerda diminuindo as espécies carregadas negativamente, a espécie neutra não é adsorvida pela superfície carregada positivamente. O efeito de vários sistemas tampão foi investigado para verificar se ocorreria um aumento no sinal analítico. A presença de tampão afetou significativamente a eficiência de retenção do Cr (VI), provavelmente devido à competição do ânion, presente na solução tampão, e o HCrO_4^- pelos sítios ativos, sendo esta a razão pelas quais as soluções não foram tamponadas no decorrer do trabalho. Desta forma, o pH 3 foi selecionado para os estudos posteriores para a separação de Cr (VI).

Como citado anteriormente, a sílica zirconizada possui caráter anfótero, e o aparecimento de carga elétrica é o resultado de um complexo balanço de processos de ionização da superfície, com adsorção e dissolução de íons. Tendo em vista este fato, uma possível explicação para a adsorção de Cr (III), em pH abaixo do ponto isoelétrico, pode ser devido à formação de uma dupla camada elétrica formada pela superfície carregada e o meio polar, o qual contém contra-íons e co-íons, onde os ânions são adsorvidos especificamente e os cátions solvatados são adsorvidos não especificamente [33]. Em pH 6 e 7 observa-se um aumento no sinal analítico, concomitante com o aparecimento da espécie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, ver Figura 1.4 (pg.17), provavelmente devido à maior afinidade de SiZr por esta espécie e por apresentar uma reação estequiométrica de 1:2, conforme a equação 5:



O decréscimo no sinal analítico a partir de pH 8, pode ser devido ao

equilíbrio das espécies de Cr (III) estar deslocado no sentido à formação da espécie não carregada $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$.

O efeito do pH da solução, no comportamento da sorção dos íons Cr (VI) e Cr (III) em sílica modificada com fosfato de zircônio, também foi investigado na a faixa de pH 1 a 9. O resultado obtido pode ser observado na Figura 3.2.

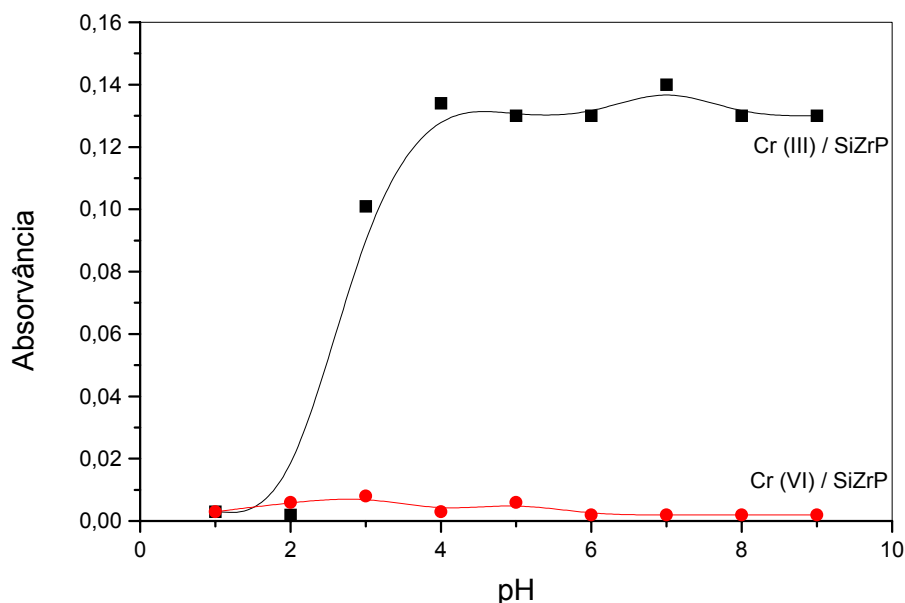


Figura 3.2 O efeito do pH da solução no comportamento da sorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) e Cr (III) em 100 mg de SiZrP.

Como era previsto, nenhuma das espécies de Cr (VI) foi adsorvida em SiZrP. Isto é devido ao fato de SiZrP apresentar característica de um trocador catiônico. A capacidade de adsorção de SiZrP é dependente do pH da solução, sendo que neste estudo foi observado um platô de máxima sorção de Cr (III) entre pH 4 e 9. A liberação do íon H^+ da matriz não afetou a capacidade de sorção de íons Cr(III) sobre SiZrP. Deste modo, não foi necessário o uso de solução tampão, pois a variação de pH nesta faixa não altera significativamente a sensibilidade analítica. Adicionalmente, as amostras reais de água geralmente são encontradas com valores de pH dentro desta faixa, sendo desnecessário o ajuste de pH com adição de ácido ou base e, portanto, não alteram a

distribuição das espécies encontradas nas amostras. Em pH menores que 4, o sinal analítico diminui expressivamente, provavelmente significando que a concentração do íon H^+ é suficiente para competir com as espécies Cr (III).

Um estudo comparativo da eficiência de sorção de íons Cr(III) sobre a superfície de SiZr e SiZrP é ilustrado na Figura 3.3. Neste estudo foi observado que o sinal analítico aumentou em torno de 18,6 % quando utilizado SiZrP em relação ao uso de SiZr. Conforme os resultados anteriores, o SiZrP demonstrou-se mais eficiente para a pré-concentração de espécies de Cr (III) em soluções com pH entre 4 e 9, sendo selecionado para estudos posteriores.

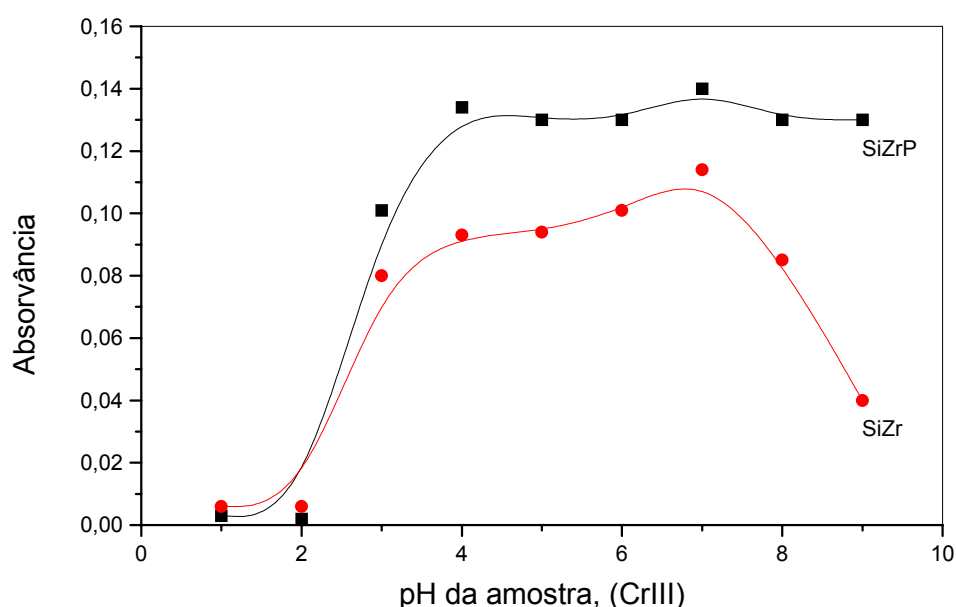


Figura 3.3 Comparação da eficiência de sorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (III) em 100 mg de SiZr e SiZrP com a variação do pH da solução.

3.3.2 O efeito do eluente

O efeito do eluente na dessorção de Cr (VI) foi investigado para verificar a sua influência na sensibilidade analítica. Inicialmente $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado para eluição de Cr (VI) retido em SiZr. Entretanto, após alguns ciclos de sorção e dessorção, foi verificada perda de sensibilidade, isto provavelmente devido ao

fato de que soluções alcalinas concentradas podem atacar a superfície do sorvente. Este inconveniente foi resolvido usando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tris(hidroximetil)aminometano (THAM) em pH 8 – 9. A utilização do tampão THAM demonstrou ser satisfatória, pois o mesmo material sorvente foi usado em todo o trabalho, por vários ciclos, sem perda de sensibilidade [32]. Vale ressaltar que a eficiência de sorção está diretamente ligada a ativação da coluna, após cada ciclo a passagem de $1,0 \text{ mL}$ de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ demonstrou-se suficiente para a regeneração da mini-coluna.

A eluição de Cr (III) da mini-coluna preenchida com SiZrP foi estudada usando soluções de ácido nítrico em diferentes concentrações ($0,01 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Altas concentrações de ácido nítrico não foram usadas para evitar possíveis efeitos negativos no tempo de vida útil da mini-coluna e dos tubos de Tygon®. A eluição total foi alcançada na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o qual pode ser observado na Figura 3.4. De acordo com este estudo, solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionado como eluente.

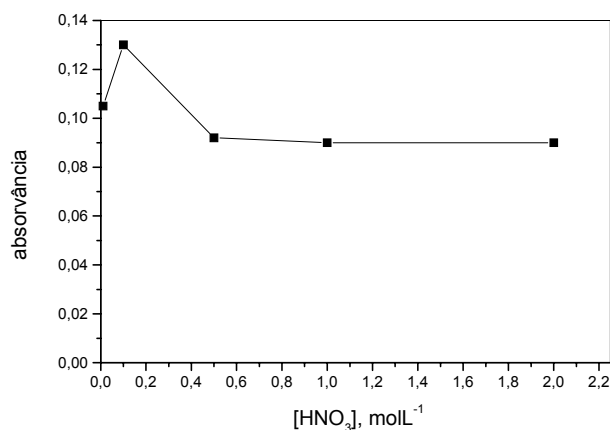


Figura 3.4 Efeito da concentração de ácido nítrico na dessorção de Cr (III) (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III); pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de SiZrP).

3.3.3 Fração do eluato

A fração do eluato foi investigada com objetivo de se obter o menor volume sem que houvesse perda de sensibilidade e com boa reprodutibilidade.

Para verificar a região do eluato mais concentrado foram coletadas sete frações, cada uma com 100 μL , e medidas pela injeção discreta no FAAS. A Figura 3.5 mostra a região de amostragem para os dois sorventes estudados, na qual a maior sensibilidade analítica foi verificada. Pode-se observar que os primeiros 100 μL devem ser descartados e os próximos 400 μL coletados. Um estudo posterior mostrou que a injeção discreta de 100 μL do eluente coletado era suficiente para obter o sinal máximo, e foi adotada a injeção de cada eluato em duplicata.

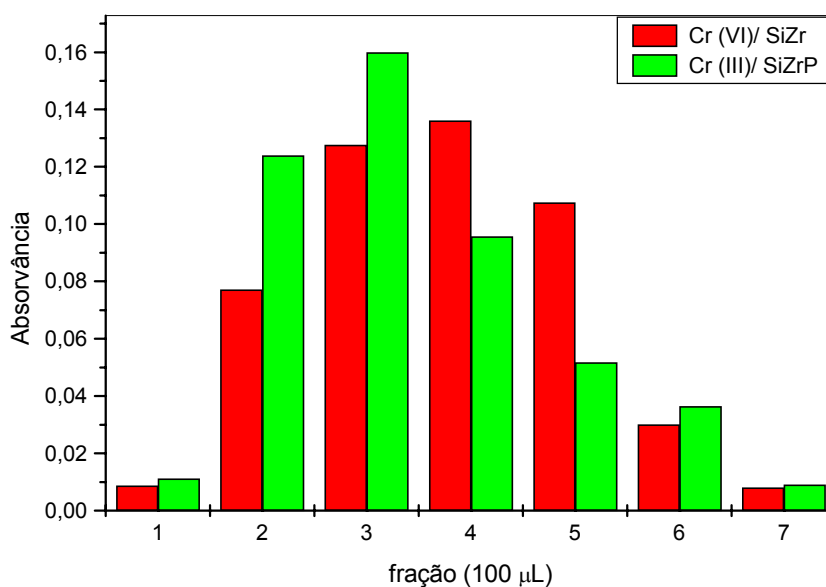


Figura 3.5 Diagrama sistemático demonstrando a principal região de amostragem nas mini-coluna de pré-concentração de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução 100 $\mu\text{g/L}$ de Cr (VI) em pH 3; solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).

3.3.4 O efeito da vazão do eluente

A influência da vazão do eluente na dessorção de Cr (VI) e Cr (III) foi investigada. Os resultados observados na Figura 3.5 mostram um máximo na sensibilidade analítica em $0,53 \text{ mL min}^{-1}$ para ambas as espécies sob investigação. Como os parâmetros operacionais foram estudados para as

espécies individuais, o fato de se obter um parâmetro operacional igual, para os dois casos, apresenta ser uma vantagem, pois facilitou a elaboração do sistema em fluxo de pré-concentração, onde as mini-colunas foram colocadas em série.

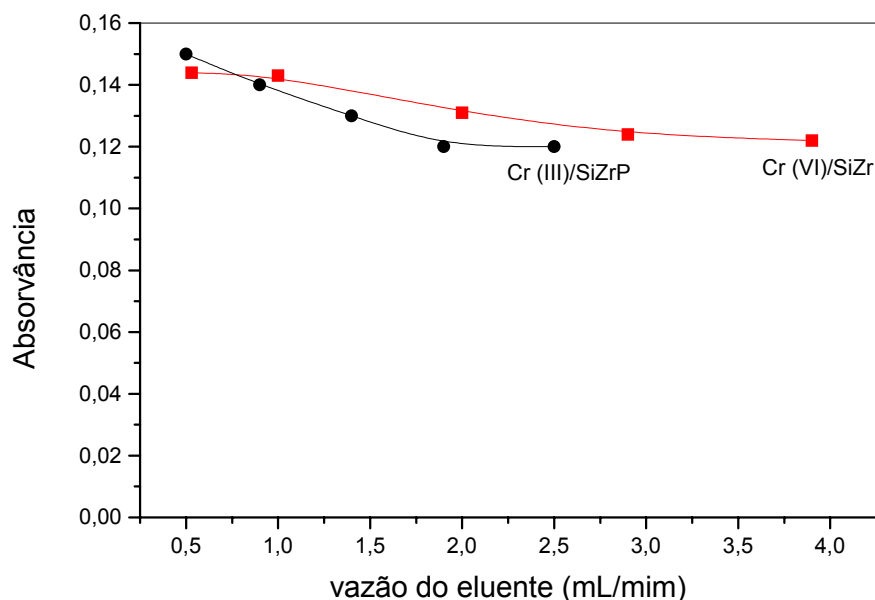


Figura 3.6 Efeito da vazão do eluente na dessorção de Cr (VI) e Cr (III), sorvidos em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) em pH 3; solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).

3.3.5 O efeito da vazão da amostra

A vazão da amostra é um parâmetro operacional importante para a eficiência de pré-concentração e determina o volume de amostra a ser utilizado. Em geral, a vazão da amostra no sistema em fluxo é limitada pela pressão exercida e/ou a eficiência de sorção, os quais decrescem com o aumento da vazão [40]. Efetuou-se o estudo em diferentes vazões ($1,0 - 5,6 \text{ mL min}^{-1}$). A Figura 3.6 mostra que para Cr (III) com aumento da vazão da amostra houve uma pequena perda na sensibilidade analítica. Para Cr (VI) ocorreu um aumento no sinal analítico até um patamar e em seguida ocorreu um pequeno declínio.

Com um compromisso entre a velocidade e a sensibilidade analítica, para ambos os analitos, foi escolhida a vazão de 4,0 mL min⁻¹ para estudos posteriores.

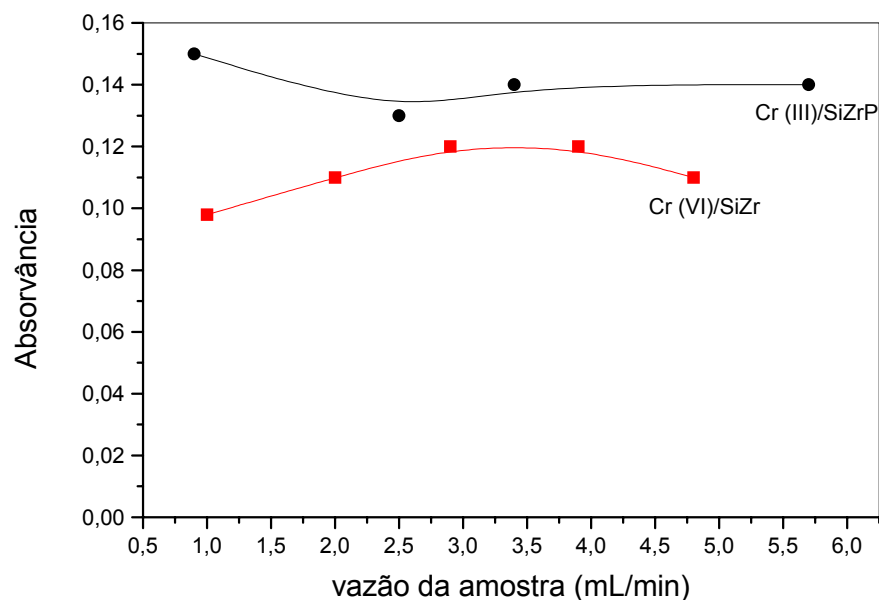


Figura 3.7 Efeito da vazão da amostra na sorção de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente (solução 100 µg/L de Cr (VI) em pH 3; solução 100 µg L⁻¹ de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).

3.3.6 O efeito do volume da amostra

O efeito de diferentes volumes de amostra, com a mesma massa de analito, foi estudado para verificar o comportamento do sinal analítico. Volumes de amostra variando de 15 a 200 mL foram submetidos ao procedimento de pré-concentração, utilizando valores otimizados das variáveis envolvidas no processo. A Figura 3.7 ilustra os resultados obtidos para os dois sorventes investigados.

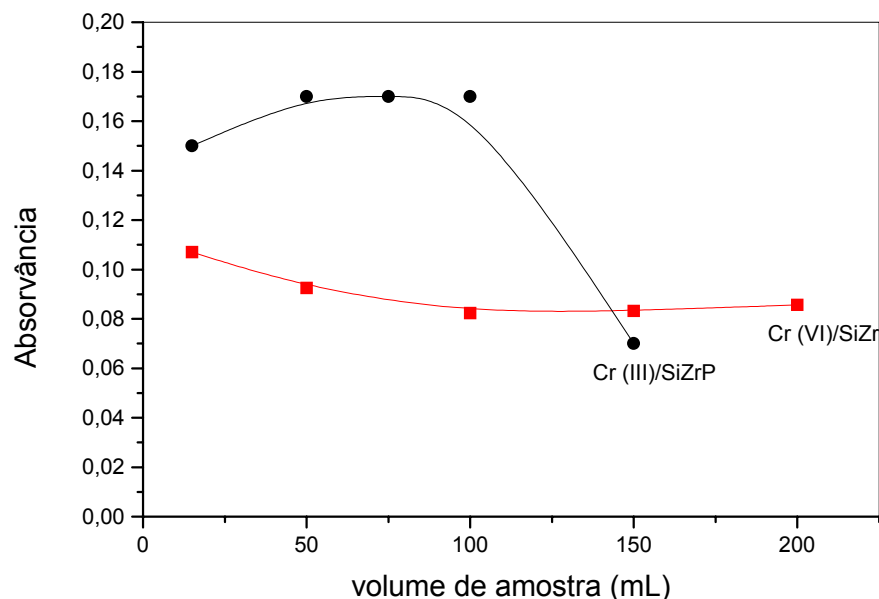


Figura 3.8 Efeito do aumento volume da fase aquosa na adsorção de uma massa constante de Cr (VI) e Cr (III), em SiZr e SiZrP, respectivamente. (volume da fase aquosa contendo: 1,5 μg de Cr (VI) em pH 3; 1,5 μg de Cr (III) em pH 6; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).

Quando o volume da fase aquosa aumenta, a interação entre a fase sólida e o analito é reduzida [24]. Contudo, para a solução contendo Cr (VI) foi verificado que o efeito da diluição não afetou significativamente a sensibilidade analítica. Este é um fato importante, pois para amostras contendo Cr (VI) em baixas concentrações, como a solução de 200 mL que apresentava uma concentração de $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI), o aumento do volume da amostra pode acarretar uma melhor resposta analítica, porém com perda de velocidade analítica. Para Cr (III) a sensibilidade analítica foi reduzida em volumes acima de 100 mL concordando com a observação anterior.

3.3.7 Estudo da saturação

Realizou-se um estudo da saturação dos sorventes com os íons cromo, conforme os parâmetros já otimizados. A pré-concentração foi realizada com 15 mL da solução de trabalho, variando-se a concentração de Cr (VI) e Cr (III). Conforme mostra a Figura 3.8 as mini-colunas em estudo tornaram-se saturadas com soluções de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo.

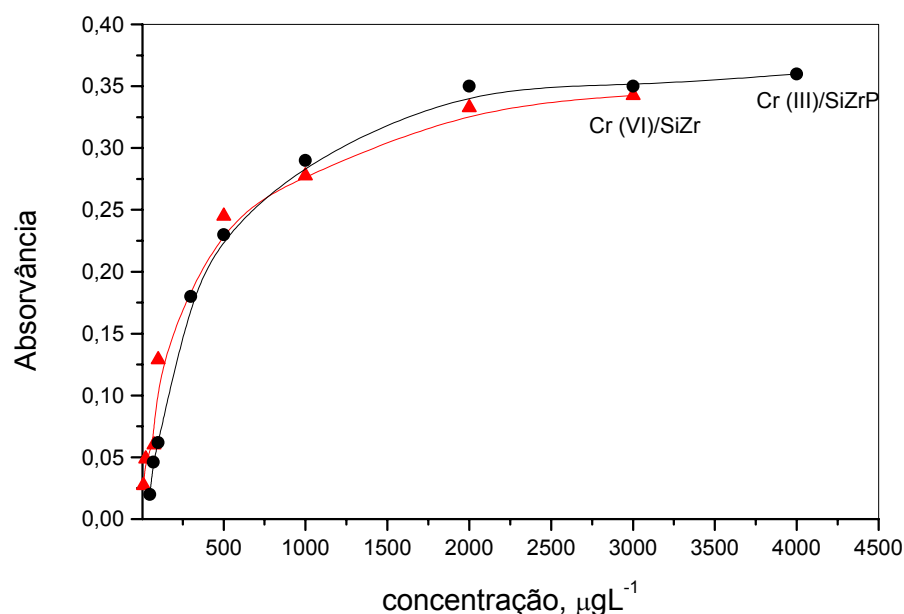


Figura 3.9 Estudo da saturação das mini-colunas de SiZr e SiZrP, com Cr (VI) e Cr (III), respectivamente (15 mL de solução de trabalho de Cr (VI) e de Cr (III), em pH 3 e pH 6, respectivamente; mini-coluna preenchida com 100 mg de sorvente).

3.3.8 Parâmetros analíticos

Os dados da performance analítica do sistema de pré-concentração das espécies Cr (VI) e Cr (III), estudados separadamente, estão resumidos na Tabela 3.1. A precisão do procedimento para cada espécie foi determinada submetendo 15 mL de solução de trabalho, com concentração $100 \mu\text{g L}^{-1}$, ao sistema de pré-concentração, utilizando-se os parâmetros previamente

otimizados. As curvas de calibração, para os dois sorventes em estudo, e as curvas de calibração sem pré-concentração foram construídas para se obter a sensibilidade, faixa linear de trabalho, fatores de enriquecimento e de recuperação. Através da razão das sensibilidades das curvas de calibração com e sem pré-concentração foi calculado o fator enriquecimento. Verificou-se que o método proposto foi preciso apresentando um RSD menor que 3,0 % em ambos os casos.

Tabela 3.1 Características analíticas para pré-concentração de Cr(VI) e Cr (III) pela sorção em SiZr e SiZrP, respectivamente.

Parâmetro	Cr(VI)/ SiZr	Cr(III)/ SiZrP
Faixa linear de trabalho, $\mu\text{g L}^{-1}$	25 - 350	25 - 350
Equação da reta com pré-concentração	$y = -0,00269 + 0,00399[\text{Cr(VI)}]^{\wedge}$	$y = 0,00927 + 0,0004977[\text{Cr(III)}]^{\wedge}$
Coefficiente de correlação	0,9971	0,9983
Equação da reta sem pré-concentração	$y = 0,0126 + 0,165[\text{Cr(VI)}]^*$	$y = 0,010 + 0,0254[\text{Cr(III)}]^*$
Coefficiente de correlação	0,9980	0,99631
Sensibilidade (α), $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	0,00399	$4,977 \cdot 10^{-4}$
Fator de enriquecimento (EF)	24,2	19,6
Fator de recuperação (RF)	0,98	0,93
RSD (n=7), %	2,9	2,4
Limite de detecção (3s), $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0	2,2

[^] concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$; * concentração em mg L^{-1} ; y = absorvância em altura de pico.

3.3.9 Interferentes

A adsorção de Cr (VI) em SiZr exibe um comportamento de sorção aniônico bem seletivo, onde a adsorção máxima do analito ocorre em pH 3. Entretanto, a competição de ânions concomitantes exerce um efeito significativo na adsorção de Cr (VI). Esta competição dependerá da concentração do ânion e do Cr (VI), da sua afinidade relativa pela superfície do sorvente e do número de sítios ativos disponíveis [40]. O efeito de espécies concomitantes na determinação de Cr (VI) foi realizado adicionando-se o íon interferente, em

diferentes concentrações, na solução de trabalho $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (VI) e submetendo-as ao processo de pré-concentração. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.2. A porcentagem de interferência foi calculada tomando por base o sinal de absorvância obtido para Cr (VI) sem a presença do concomitante e na sua presença. A interferência causada por ânions foi mais significativa na adsorção de espécies aniônicas, pois em pH 3 a superfície do sólido está carregada positivamente. Como previsto [49], a maior interferência foi observada para SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Foi observado após alguns ciclos de pré-concentração que o íon MnO_4^- ficou muito retido na mini-coluna. Vários eluentes foram testados para eluir o MnO_4^- , mas pela coloração característica verificou-se que esta impregnação sobre o SiZr é extremamente forte. Entretanto, estes ânions não estão comumente presentes em água [49]. Isto pode ser um fato importante, pois um estudo mais detalhado pode revelar um novo material sorvente ou com alguma outra propriedade importante para procedimentos analíticos. Como explicado na seção 3.3.1, por algum efeito na superfície o Cr (III) foi retido por SiZr, acarretando em um aumento do sinal analítico. Para os outros cátions, nas concentrações estudadas, não foi observada uma interferência significativa.

Tabela 3.2 Estudo da interferência na adsorção de Cr (VI) em sílica gel zirconizada (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (VI) e 100 mg de SiZr)

Íon	Concentração, mg L^{-1}	Interferência, %
SO_4^{2-}	5	-97
PO_4^{3-}	2,5	-99
MnO_4^-	10	-98
Cl^-	50	-99
Cr (III)	0,1	+66
Cu^{2+}	0,5	-2,0
Fe^{3+}	0,5	-2,1

Em estudo semelhante efetuado para Cr (III) foi verificado a influência de

concomitantes na sua adsorção em SiZrP. Nas condições estudadas, o Cr (III) exibe um comportamento típico de sorção catiônica, sua adsorção aumenta com o pH, mas decresce com a competição de cátions. Os efeitos de alguns íons na sorção de Cr (III) estão resumidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Estudo da interferência na adsorção de Cr (III) em sílica gel modificada com fosfato de zircônio (solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr (III) e 100 mg de SiZrP).

Íon	Concentração, mg L^{-1}	Interferência, %
SO_4^{2-}	100	-1,0
PO_4^{3-}	100	-1,0
Cr (VI)	5	-1,0
Cu^{2+}	0,5	- 50
Fe^{3+}	0,4	- 66
Cd^{2+}	0,5	- 49
Pb^{2+}	0,5	- 48

3.4 Sistema duplo de pré-concentração

Conforme os resultados expostos foi verificada a viabilidade do uso dos sorventes para a pré-concentração de espécies de cromo. Nesta segunda etapa do trabalho, os resultados obtidos foram avaliados e selecionados, propondo-se um sistema duplo de pré-concentração, no qual as mini-colunas foram postas em série, conforme a Figura 2.2 (pg. 26). A solução de trabalho, agora contendo as espécies Cr (VI) e Cr(III), com pH inicial em torno de 7 e com uma vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ percola primeiramente através da mini-coluna contendo SiZrP, na qual Cr (III) é retido. Então, o pH da solução é ajustado para 3, com adição de algumas gotas de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e segue para a mini-coluna preenchida com SiZr, onde Cr (VI) é retido. Comutando-se a posição das mini-colunas na posição de eluição, a qual foi realizada com uma vazão de $0,53 \text{ mL min}^{-1}$, e baseando-se no tempo, os primeiros $100 \mu\text{L}$ foram descartados e, então os próximos $400 \mu\text{L}$ foram coletados. A precisão do sistema proposto foi avaliada

submetendo-se 15 mL de solução de trabalho, com concentrações $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) e Cr (III), ao sistema duplo de pré-concentração e utilizando um tempo de pré-concentração de 225 s. As curvas de calibração, para os dois íons em estudo, foram construídas com soluções binárias contendo de 0 a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) e 250 a $0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III), para verificar se os resultados obtidos descritos anteriormente seriam concordantes. A sensibilidade, limite de detecção, fatores de enriquecimento e de recuperação também foram obtidos e estão descritos na Tabela 3.4. Através deste estudo não foram observadas mudanças significativas nas figuras analíticas quando comparadas com os resultados mostrados anteriormente (Tabela 3.1).

Tabela 3.4 Características analíticas para o sistema duplo para pré-concentração de Cr(VI) e Cr (III) pela sorção em SiZr e SiZrP, respectivamente.

Parâmetro	Cr(VI)/ SiZr	Cr(III)/ SiZrP
Faixa de trabalho, $\mu\text{g L}^{-1}$	25 - 250	25 - 250
Equação da reta com pré-concentração	$y = -0,00269 + 0,00412[\text{Cr(VI)}]^{\text{A}}$	$y = 0,0127 + 0,0003922[\text{Cr(III)}]^{\text{A}}$
Coefficiente de correlação	0,99651	0,9944
Equação da reta sem pré-concentração	$y = 0,01277 + 0,1655[\text{Cr(VI)}]^*$	$y = 0,01036 + 0,01884[\text{Cr(III)}]^*$
Coefficiente de correlação	0,996	0,9983
Sensibilidade (α), $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	0,00412	$3,922 \cdot 10^{-4}$
Fator de enriquecimento (EF)	24,9	20,8
Fator de recuperação (RF)	0,98	0,97
RSD (n=7), %	2,1	3,0
Limite de detecção (3s), $\mu\text{g L}^{-1}$	2,3	1,9

^A concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$; * concentração em mg L^{-1} ; y = absorvância em altura de pico.

3.5 Análises de amostras e validação da metodologia

As amostras de água coletadas na Lagoa do Peri, em um sistema de abastecimento de poço artesiano do aquífero do Campeche e do sistema de abastecimento de água do município de Florianópolis – SC foram submetidas ao processo de pré-concentração. Como as concentrações de Cr nestas amostras estavam abaixo do limite de detecção da metodologia proposta, foi realizado o

teste de recuperação pela técnica de enriquecimento. Para validar a metodologia foi aplicada, nas amostras reais e amostras enriquecidas, a metodologia descrita na literatura (Standard Methods, 1998) [39]. Os valores médios encontrados e o desvio padrão de três medidas estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Teste de recuperação do Cr (III) e Cr (VI) em amostras de água natural.

Amostra		Quantidade adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Quantidade encontrada ^A ($\mu\text{g L}^{-1}$)	sd ^A	Recuperação ^A (%)	Quantidade encontrada ^B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	sd ^B	Recuperação ^B (%)
Lagoa do Peri	Cr(III)	100	97,2	2,0	97,2	87,3	1,7	87,3
		200	193,9	3,6	97,0	168,5	2,0	84,5
	Cr(VI)	100	99,0	3,0	99,0	90,1	1,5	90,1
		200	198,1	1,3	99,0	171,7	1,3	86,0
Campeche	Cr(III)	50	52,0	4,9	104,0	42,0	1,2	84,0
		100	102,0	1,3	102,0	85,9	2,0	85,9
	Cr(VI)	50	49,0	2,0	98,0	42,8	1,3	85,6
		100	98,1	3,0	98,1	92,0	1,9	92,0
CASAN	Cr(III)	100	104,8	4,0	104,8	83,5	1,5	83,5
		200	197,5	2,9	98,8	184,3	2,0	92,2
	Cr(VI)	100	101,0	3,0	101,0	69,1	1,2	69,1
		200	196,7	2,9	98,4	193,3	1,9	96,7

^A método proposto; ^B Standard Methods (1998); sd = desvio padrão; n = 3.

Através dos resultados pode-se observar que a metodologia padrão apresenta uma boa precisão, mas não uma boa exatidão. Isto provavelmente se deve ao fato da amostra ser submetida a várias etapas de manipulação até ser feita a leitura de absorvância, principalmente no caso da determinação de Cr (III) o qual é oxidado a Cr (VI), e esta oxidação pode ser incompleta. Outro problema é o fato da solução de difenilcarbazida ser sensível à luz, comprometendo a sua propriedade de complexação com o Cr (VI). A metodologia proposta apresentou boa exatidão e boa precisão quando comparado com o método padrão.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para a especiação e determinação das espécies Cr (III) e Cr (VI) através da utilização de sílica gel modificada com óxido de zircônio (IV) e fosfato de zircônio. Os sorventes apresentaram estabilidade adequada com tempos de vida útil superior ao tempo de realização deste trabalho. A instrumentação e metodologia descrita proporcionaram um conveniente e rápido meio para a pré-concentração e separação das espécies em questão, em um simples ciclo analítico. Os volumes de amostra e sistemas de detecção podem ser ajustados para se obter um melhor limite de detecção.

A separação em fluxo das duas espécies de cromo evita a desvantagem de métodos de que utilizam uma etapa de reação química para a transformação de Cr(III) em Cr(VI), os quais incluem riscos de conversão incompleta, introdução de contaminantes e procedimentos complexos.

A sorção de Cr (III) contido em solução com pH entre 4 e 9, não sendo necessário o uso de tampão, e o ajuste do pH 3 para sorção de Cr (VI) poucos segundos antes da passagem pela mini-coluna, apresentam vantagens, pois espécies de cromo são instáveis e poderiam acarretar em mudança no equilíbrio.

O método apresentou simplicidade, rapidez analítica e boa exatidão quando comparado com a metodologia padrão e outras metodologias sofisticadas relatadas na literatura.

Como perspectivas de trabalho, sugere-se a continuidade do estudo para o melhoramento do sistema em fluxo, adaptando-o em um sistema totalmente automatizado *on-line*, e a aplicação do método proposto em efluentes tratados de indústrias que utilizam cromo em seu processo de produção. Também existem perspectivas de estudos para verificar o potencial uso da sílica

zirconizada impregnada com permanganato, tendo em vista a forte interação apresentada no experimento de interferência.

Referências Bibliográficas

- [1] Matoso, E.; Kubota, L.T.; Cadore, S. **Pré-concentração e determinação de cobre em águas, usando sílica modificada com fosfato de zircônio** *Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas – MG, 2001.
- [2] Correia P.R.M.; Oliveira E.; Oliveira P.V. **Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Analytica Chimica Acta.* v. 405, p. 205-211, 2000.
- [3] Melo, M.H.A.; Ferreira, S.L.C.; Santelli, R.E. **Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM.** *Microchemical Journal*, v.65, p.59-65, 2000.
- [4] Hoeng, M. **Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps.** *Talanta*, v. 54, p. 1021-1038, 2001.
- [5] Ma R.; Adams F. **Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry.** *Spectrochim. Acta Part B*, v 51, p. 1917-1923, 1996.
- [6] Quináia, S.P.; Silva, J.B.B.; Rollemberg, M.C.E.; Curtius, A.J.; **Preconcentration of lead complexed with θ,θ -diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a FAAS.** *Talanta*, v. 54, p. 687- 696, 2001.
- [7] Ferreira, L.C.S; Lemos, V.A.; Santelli, R.E.; Ganzarolli, E. M.; Curtius, A.J. **An automated on-line flow system for the preconcentration and determination of lead lead by flame atomic absorption spectrometry.** *Microchemical Journal*, v.68, p.41-46, 2001.

- [8] Queiroz, S.C.N.; Collins C.H.; Jardim I.C.S.F. **Métodos de extração e/ou encontrados em fluídos biológicos para posterior determinação cromatográfica.** Química Nova. v. 24, p.68-76, 2001.
- [9] Psek, J.J.; Leigh, E.I. **Chemically Modified Surfaces.** Royal Society of Chemistry. p. 1-13, 1993.
- [10] Pêna, Y. P.; López, W.; Burguera, J.L.; Burguera, M.; Gallignani, M.; Brunetto, R.; Carrero, P.; Rondos, C.; Imbert, F.; **Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration using flame atomic absorption spectrometry.** Anal. Chim. Acta. 403, p. 249-258, 2000.
- [11] Beaty, R. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry,** Perkin Elmer, 1993.
- [12] Lajunen, L.H.J. **Spectrochemical Analysis by atomic Absorption and Emission,** Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
- [13] Fang, Z; Xu, S.; Zhang, S. **The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a flow-injection system including ion-exchange preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection.** Analytica Chimica Acta, 164, p. 41-50, 1984.
- [14] Carasek, E. **A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples.** Talanta, 51, 173-178, 2000.
- [15] Donard, O.F.X.; Rapsomanikis, S.; Weber, J.H.; **Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry with an electrothermal quartz furnace after hydride generation.** Anal. Chem. 58, p. 772-777, 1986.
- [16] Fang, Z.; **Flow injection separation and preconcentration,** ed.VHC, cap.1-4, 1993.

- [17] Ferreira, S.L.C.; Brito, C.F. de; Dantas, A.F.; Araújo, N.M.L.; Costa, A.C.S.; **Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on amerlite XAD-2 loaded with PAN.** Talanta, 48, 1173-1177, 1999.
- [18] Mondal, B.C.; Das, D.; Das, A.K.; **Synthesis and characterization of a new resin functionalized with 2-naphthol-3,6-dissulfonic acid and its application for the speciation of chromium in natural water.** Talanta, 56, 145-152, 2002.
- [19] Costa, C.A.; Schneider, I.A.H.; Rubio, J. **Remoção de metais pesados por sorção em subproduto do beneficiamento de carvão.** 1-10. <http://www.lapes.ufrgs.br/laboratorios/lm/lm.html> acessado em julho de 2002.
- [20] Denofre, S.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U.; **Adsorption property of Nb (V) oxide grafted on silica gel surface.** Eur. J. Solid State Inorg. Chem. t.28, 1295-1305, 1991.
- [21] Pu, Q.S.; Sun, Q.Y.; Hu, Z.; Su, Z.X.; **Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica-gel to online preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination,** Analyst 123, 239-243, 1998.
- [22] Ferreira, S.L.C.; Ferreira, J.R.; Dantas, A.F.; Lemos, V.A.; Araújo, N.M.L.; Costa, A.C.S. **Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite.** Talanta 50, 1253-1259, 2000.
- [23] Saraçoglu, S.; Elçi, L.; **Column solid-phase extraction chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by atomic absorption spectrometry.** Anal. Chim. Acta, 452, p. 77-83, 2002.

- [24] Nagata, N.; Kubota, L.T.; Buen, M.I.M.S.; Zamora, P.G.P.; **Adsorption parameters of Cd (II), Pb (II), and Hg (II) on zirconium (IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface.** J. of Colloid and interface Science 200, p. 121-125, 1998.
- [25] Tonhi, E.; Collins, K.E.; Jardim, I.C.S.F.; Collins, C.H., **Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados.** Química Nova, vol. 25, No. 4, 616-623, 2002
- [26] Gushikem, Y.; Rosatto, S.S.; **Metal oxide thin films grafted on silica gel surfaces: recent advances on the analytical application of these materials.** J. Braz. Chem. Soc., v 12, n^o6, 695-705, 2001.
- [27] Maltez, H.F.; Carasek, E.; Melo, L.F.C.; Jardim, I.C.S.F.; Queiroz, S.C.N., **Comparação da eficiência de colunas C₁₈ comercial e *home-made* na pré-concentração de complexos metálicos de θ,θ -dietil-ditiofosfato.** Anais 25^a RASBQ, Poços de Caldas – MG 2002.
- [28] Queiroz, S.C.N.; Melo, L.F.C.; Jardim, I.C.S.F.; **Poly(methyloctadecylsiloxane) immobilized on silica by γ radiation for use solide phase extraction.** J. Chromatog. A, 948, 171-176, 2002.
- [29] Sánchez, D.M.; Martín, R.; Morante, R.; Marín, J.; Munuera, M.L. **Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed reversed phase high performance chromatography.** Talanta, 52, 671-679, 2000.
- [30] Shamsipur, M.; Avanes, A.; Rofouei, M.K.; Sharghi, H.; Aghapour, G. **Solide phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene- 5,12-quinone and flame atomic absorption spectrometry.** Talanta, 54, 863-869, 2001.

- [31] Denofre, S.; Gushikem, Y.; **Stability and surface acidity of niobium (V) oxide grafted on a silica gel surface**. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(7), 1057-1061, 1993.
- [32] Peixoto, C.R.M.; Gushikem, Y.;Baccan, N.; **Selective spectrophotometric determination of trace amounts of chromium (VI) using a flow injection system with a microcolumn of zirconium (IV) oxide modified silica gel**. Analyst, vol. 117, 1029-1032, 1992.
- [33] Fritzen, M.B.; **Adsorção de Cr (VI) na interface água-minerais sedimentários. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UFSC, 2002.
- [34] Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; **Adsorption of chromium (VI) by titanium (IV) oxide coated on silica surface**. Analyst, vol. 116, 281-283, 1991.
- [35] <http://www.greenpeace.com.br> acessada em abril de 2002.
- [36] Baird, C. **Environmental Chemistry**, 2ª Edição, Editora W H Freeman, cap. 1 e 7, 1999
- [37] Ferreira, R.J.S.; **Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da bacia do baixo Itajaí-açu**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UFSC-FURB, 2001.
- [38] Ferreira, A.D.Q.; **O impacto do cromo nos sistema biológicos**, Química Nova, vol. 25, No.4,572-578, 2002.
- [39] Clesceril, S.; Grenberg, A. E.; Eaton, D. A.; **Standard methods for examination of water and wastewater**. United Book Prees, Inc. Baltimore, U.S.A. 20ª edição, 1998.
- [40] Sperling, M.; Xu, S.; Welz, B.; **Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line**

- preconcentration with selective adsorption on alumina and flame atomic absorption spectrometric detection.** Anal. Chem., 64, 3101-3108, 1992.
- [41] Lazarin, A.M.; Borgo, C.A.; Gushikem, Y. **Filme fino de ZrO₂ enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr (VI).** Química Nova, vol. 25, No.3, 499-501, 2002.
- [42] Das, A. K.; de la Guardia, M., Cervera, M.L. **Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions.** Talanta 55, 1-28, 2001.
- [43] Rao, T.P.; Karthikeyan, S.; Vijayalekshmy, B.; Iyer, C.S.P.; **Speciative determination of chromium (III) and chromium (VI) using flow injection on-line preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection.** Anal. Chim. Acta 369, 69-77, 1998.
- [44] Posta, j.; Alimonti, A.; Petrucci, F.; Caroli, S.; **On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater** Anal. Chim. Acta 325, 185-193,1996.
- [45] Andersen, J,E.T.; **Introduction of hidrogen peroxide as an oxidant in flow injection analysis: speciation of Cr (III) and Cr (VI).** Anal. Chim. Acta 361, 125-131, 1998.
- [46] Kallio, M.P.; Manninen, P.K.G.; **Speciation of chromium waste waters by coupled column ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry.** J. Chromatog. A. 750, 89-95, 1996
- [47] Carlos, J.; Rochar, J.; Baccan, N.; Analyst, 110, 331- , 1985.
- [48] Budziak, D.; Silva, E.L.; Campos, S. D.; Carasek, E.; **Determinação de cádmio por FAAS usando um passo de pré-concentração em fluxo com sílica gel modificada com óxido de nióbio (V).** *Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas – MG, 2002.

- [49] Peixoto, C.R.M.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y. **Matrix effect on electrochemical properties of Co(sepulchrates)³⁺ immobilized on silica gel and modified silica gel surfaces.** J. Braz. Chem. Soc., v 6, n°1, 83-87, 1995.
- [50] Golonka, M.C.; **Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A Review.** Polyhedron, v 15, n° 21, 3667-3689, 1995.

Apêndice A

Legislação Ambiental Básica

DECRETO Nº 14.250, DE 5 DE JUNHO DE 1981.

Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental.

O GOVERNADOR DO ESTADO DE SANTA CATARINA, no uso da competência privativa que lhe confere o artigo 93, itens I e II, da Constituição do Estado, e tendo em vista o disposto no artigo 19, da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980.

DECRETA:

CAPÍTULO I

Das Conceituações e das Disposições Preliminares

Seção I

Do Meio Ambiente

Art. 1º - Meio ambiente é a interação dos fatores físicos, químicos e biológicos que condicionam a existência de seres vivos e de recursos naturais e culturais.

Art. 2º - As diretrizes para proteção e melhoria da qualidade ambiental, além das disposições estabelecidas em lei e neste Regulamento, serão formuladas em normas e planos administrativos, destinados a orientar a ação dos Governos do Estado e dos Municípios.

Seção II

Da Degradação da Qualidade Ambiental

Art. 3º - Degradação da qualidade ambiental é a alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de energia ou substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, ou a combinação de elementos produzidos por atividades humanas ou delas decorrentes, em níveis capazes de direta ou indiretamente:

I - prejudicar a saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II - criar condições adversas às atividades sociais e econômicas; e

III - ocasionar danos relevantes à flora, à fauna e a outros recursos naturais.

Seção III

Dos Recursos Naturais

Art. 4º - Recursos naturais são:

I - a atmosfera;

II - as águas interiores superficiais e subterrâneas;

III - os estuários e as lagoas;

IV - o mar territorial;

V - o solo;

VI - a fauna; e

VII - a flora.

CAPÍTULO II

Da Proteção das Águas, do Solo, da Atmosfera e do Controle Sonoro

Seção I

Da Proteção das Águas

Subseção I

Da Classificação e Utilização dos Corpos de Água

Art. 5º - As águas interiores situadas no território do Estado, para os efeitos deste Regulamento, são classificadas segundo usos preponderantes:

I - CLASSE 1 - águas destinadas ao abastecimento doméstico sem tratamento prévio ou com simples desinfecção;

II - CLASSE 2 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho);

III - CLASSE 3 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais; e

IV - CLASSE 4 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística e ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes.

Parágrafo 1º - Não há impedimentos no aproveitamento de águas de melhor qualidade em usos menos exigentes, desde que tais usos não prejudiquem a qualidade estabelecida para essas águas.

Parágrafo 2º - A classificação de que trata esse artigo poderá abranger parte ou totalidade da coleção de água, devendo a portaria que efetuar o enquadramento definir os pontos limites.

Art. 6º - O enquadramento de um corpo de água em qualquer classe não levará em conta a existência eventual de parâmetros fora dos limites previstos para a classe referida.

Art. 7º - Não serão objeto de enquadramento nas classes deste Regulamento os corpos de água projetados para transporte e tratamento de águas residuárias.

Parágrafo Único - Os projetos de que trata este artigo deverão ser submetidos à aprovação, para definição técnica.

Subseção II

Das Proibições e Exigências

Art. 8º - É proibido lançamento, direto ou indireto em corpos de água, de qualquer resíduo sólido, assim como o vinhoto proveniente de usina de açúcar e destilaria de álcool.

Art. 9º - As construções de unidades industriais, de estruturas ou de depósitos de armazenagem de substâncias capazes de causar riscos aos recursos hídricos, deverão ser dotados de dispositivos dentro das normas de segurança e prevenção de acidentes, e localizadas a uma distância mínima de 200 (duzentos) metros dos corpos d'água.

I Parágrafo 1º - Verificada a impossibilidade técnica de ser mantida a distância de que trata este artigo ou de serem construídos dispositivos de prevenção de acidentes, a execução do projeto poderá ser autorizada desde que oferecidas outras medidas de segurança.

I Parágrafo 2º - As obras da construção e manutenção de canais, barragens, açudes, estradas e outras, deverão adotar dispositivos conservacionistas adequados, a fim de impedir a erosão e suas conseqüências.

I Parágrafo 3º - Nas obras rodoviárias, os respectivos projetos de engenharia deverão prever e incluir as medidas necessárias para atender o disposto nos parágrafos deste artigo.

F O artigo 9, parágrafos 1º, 2º e 3º com a nova redação dada pelo Decreto nº 3.610/89.

Art. 10 - Toda empresa deverá tratar seu esgoto sanitário quando não existir sistema público de coletas, transporte, tratamento e disposição final de esgoto.

Subseção III

Dos Padrões de Qualidade da Água

Art. 11 - Nas águas de classe 1, não serão tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados.

Art. 12 - Para as águas de classe 2, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- II - óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- III - substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- IV - não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- V - Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais até 5.000 (cinco mil), sendo 1.000 (hum mil) o limite para os de origem fecal em 100 ml (cem mililitros), para 80% (oitenta por cento) ou mais de, pelo menos, 5 (cinco) amostras colhidas, num período de até 5 (cinco) semanas consecutivas;
- VI - DBO/5 dias, 20°C até 5 mg/l;
- VII - OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l; e
- VIII - substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):
 - a) - Amônia: 0,5 mg/l;
 - b) - Arsênico total: 0,1 mg/l;
 - c) - Bário: 1,0 mg/l;
 - d) - Cádmio total: 0,01 mg/l;
 - e) - Cromo: 0,05 mg/l;
 - f) - Cianeto: 0,2 mg/l;
 - g) - Cobre: 1,0 mg/l;
 - h) - Chumbo: 0,1 mg/l;
 - i) - Estanho: 2,0 mg/l;
 - j) - Fenóis: 0,001 mg/l;
 - k) - Flúor: 1,4 mg/l;
 - l) - Mercúrio: 0,002 mg/l;
 - m) - Nitrato: 10,0 mg/l de N;
 - n) - Nitrito: 1,0 mg/l de N;
 - o) - Selênio: 0,01 mg/l;
 - p) - Zinco: 5,0 mg/l;
 - q) - Agentes Tensoativos: 0,5 mg/l;
 - r) - Biocidas orgânicos sintéticos clorados:
 - 01. Aldrin - 0,001 mg/l;
 - 02. Clordano - 0,003 mg/l;
 - 03. DDT - 0,05 mg/l;
 - 04. Dieldrin - 0,001 mg/l;
 - 05. Endrin - 0,0002 mg/l;
 - 06. Heptacloro - 0,0001 mg/l;
 - 07. Lindano - 0,004 mg/l;
 - 08. Metoxicloro - 0,1 mg/l;
 - 09. Toxafeno - 0,005 mg/l;
 - 10. Compostos orgânicos fosforados e carbamatos - 0,1 mg/l;
 - 11. Herbicidas Cloro Fenoxis:
 - 2,4 - D - 0,02 mg/l (ácido diclorofenoxiacético);
 - 2,4,5 - TP - 0,03 mg/l (ácido triclorofenoxipropiônico);
 - 2,4,5 - T - 0,002 mg/l (ácido triclorofenoxiacético).

Art. 13 - Para as águas da Classe 3, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 2, à exceção dos seguintes:

- I - Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais até 20.000 (vinte mil), sendo 4.000 (quatro mil) o limite para os de origem fecal, em 100 ml (cem milímetros), para 80% (oitenta por cento) ou mais de, pelo menos, 5 (cinco) amostras colhidas num período de até 5 (cinco) semanas consecutivas;
- II - DBO/5 dias, 20°C até 10 mg/l;
- III. - OD, em qualquer amostra não inferior a 4 mg/l.

Art. 14 - Para as águas de Classe 4, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- I - materiais flutuantes, inclusive espuma não naturais: virtualmente ausentes;
- II - odor e aspectos: não objetáveis;
- III - fenóis até 1 mg/l;
- IV - OD superior a 0,5 mg/l em qualquer amostra.

Art. 15 - No caso das águas da Classe 4 possuírem índices de coliformes superiores aos valores máximos estabelecidos para a Classe 3, elas poderão ser utilizadas, para abastecimento público, somente se métodos especiais de tratamento forem utilizados, a fim de garantir a sua potabilização.

Art. 16 - No caso das águas de Classe 4 serem utilizadas para abastecimento público, aplicam-se os mesmos limites de concentração, para substâncias potencialmente prejudiciais, estabelecidos para as Classes 2 e 3.

Art. 17 - Os limites de DBO, estabelecidos para as Classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstrar que os teores mínimos de CD, previstos, não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão.

Art. 18 - Para efeitos deste Regulamento, consideram-se “virtualmente ausentes” teores desprezíveis de poluentes, cabendo, quando necessário, quantificá-los para cada caso.

Subseção IV

Dos Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos

I Art. 19 - Os efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água interiores, lagunas, estuários e a beira-mar desde que obedeçam as seguintes condições:
F O artigo 19 com a nova redação dada pelo Decreto nº 19.380/83.

I - PH entre 6,0 a 9,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 ml/l em testes de 1 hora em “Cone Imhoff”;

IV - ausência de materiais sedimentáveis em testes de 1 hora em “Cone Imhoff” para lançamentos em lagos e lagoas cuja velocidade de circulação seja praticamente nula;

V - os lançamentos subaquáticos em mar aberto, onde se possa assegurar o transporte e dispersão dos sólidos, o limite para materiais sedimentáveis será fixado em cada caso, após estudo de impacto ambiental realizado pelo interessado;

VI - ausência de materiais flutuantes visíveis;

VII - concentrações máximas dos seguintes parâmetros, além de outros a serem estabelecidos:

a) - Óleos minerais	20,0 mg/l
b) - Óleos vegetais e gorduras animais	30,0 mg/l
c) - Cromo hexavalente	0,1 mg/l
d) - Cromo total	5,0 mg/l
e) - Cobre total	0,5 mg/l
f) - Cádmio total	0,1 mg/l
g) - Mercúrio total	0,005 mg/l
h) - Níquel total	1,0 mg/l
i) - Chumbo total	0,5 mg/l
j) - Zinco total	1,0 mg/l
k) - Arsênio Total	0,1 mg/l
l) - Prata total	0,02 mg/l
m) - Bário total	5,0 mg/l
n) - Selênio total	0,02 mg/l
o) - Boro total	5,0 mg/l
p) - Estanho	4,0 mg/l
q) - Ferro +2 solúvel	15,0 mg/l
r) - Manganês +2 solúvel	1,0 mg/l
s) - Cianetos	0,2 mg/l
t) - Fenóis	0,2 mg/l

u) - Sulfetos	1,0 mg/l
v) - Fluoretos	10,0 mg/l
w) - Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno	2,0 mg/l
x) - Compostos organofosforados e carbamatos	0,1 mg/l
y) - Sulfeto de carbono, tricloro etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloro etileno	1,0 mg/l
z) - Outros compostos organoclorados	0,05 mg/l

VIII - nos lançamentos em trechos de corpos de água contribuintes de lagoas, lagunas e estuários, além dos itens anteriores, serão observados os limites máximos para as seguintes substâncias:

a) - Fósforo total	1,0 mg/l
b) - Nitrogênio total	10,0 mg/l
c) - Ferro total	15,0 mg/l

IX - tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejo infectados com microorganismos patogênicos, e forem lançados em águas destinadas à recreação primária e à irrigação, qualquer que seja o índice coliforme inicial;

X - a fim de assegurar os padrões de qualidade previstos para o corpo de água, todas as avaliações deverão ser feitas para as condições mais desfavoráveis;

XI - no caso de lançamento em cursos de água, os cálculos de diluição deverão ser feitos para o caso de vazão máxima dos efluentes e vazão mínima dos cursos de água;

XII - no cálculo das concentrações máxima permissíveis não serão consideradas vazões de efluentes líquidos obtidas através de diluição dos efluentes;

XIII - regime de lançamento contínuo de 24 h/dia com variação máxima de vazão de 50% de vazão horária média;

XIV - DBO 5 dias, 20° (vinte Graus Celsius) no máximo de 60 mg/l (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de água residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento); e

XV - os efluentes líquidos, além de obedecerem aos padrões gerais anteriores, não deverão conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água, adequados aos diversos usos benéficos previstos para o corpo de água.

